UEBER ESTERDERIVATE DER ACRYL- UND METHACRYLSÄURE UND IHRE POLYMERISATE

INAUGURALDISSERTATION

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Freiburg in der Schweiz zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Aloys Baggenstoss

aus Gersau (Schwyz)

1947 - Buchdruckerei Rud. Dürrenmatt, Bern-Fischermätteli

UEBER ESTERDERIVATE DER ACRYL- UND METHACRYLSÄURE UND IHRE POLYMERISATE

INAUGURALDISSERTATION

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Freiburg in der Schweiz zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Aloys Baggenstoss

aus Gersau (Schwyz)

1947 - Buchdruckerei Rud. Dürrenmatt, Bern-Fischermätteli

Meiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

I. Einleitung.

Die Ester der Acryl- und Methacrylsäure sowie ihre Polymerisate sind lange bekannt. 1873 beobachten Caspary und Tollens [1]), dass der Acrylsäureallylester beim Belichten in einen harten, durchsichtigen Körper übergeht. Kahlbaum [2]) unterwirft den polymeren Acrylsäuremethylester physikalisch-chemischen Untersuchungen und Weger [3]) bemerkt, dass der Aethylester und Propylester der Acrylsäure sich ebenfalls polymerisieren lassen. Wenig später beschreiben Auwers und Köbner [4]) die Schwierigkeiten, die bei der Destillation des Methacrylsäureaethylesters durch die Polymerisation entstehen. Es ist aber das Verdienst von H. v. Pechmann und Otto Röhm, die systematische Untersuchung der Acryl- und Methacrylsäureester eingeleitet zu haben. In seiner Dissertation aus dem Jahre 1901 „Ueber die Polymerisationsprodukte der Acrylsäure" [5]) unternimmt es O. Röhm erstmals, Angaben über die Konstitution des Polymerisates zu machen. Im gleichen Jahre erwähnen H. v. Pechmann und O. Röhm am Schlusse einer gemeinsam veröffentlichten Arbeit [6]): „... die Untersuchung soll u. a. auch auf das spontan entstehende gallertige Polymerisationsprodukt des Acrylsäuremethylesters ausgedehnt werden". Kurz darauf [7]) beschreibt O. Röhm eine verbesserte Darstellung des Acrylsäuremethylesters. Ausgehend vom Allylalkohol erhält er durch Bromierung - Oxydation - Veresterung und Abspaltung von Brom den Acrylsäuremethylester in guter Ausbeute:

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2OH \rightarrow CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH_2OH \rightarrow CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}COOCH_3 \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}COOCH_3$$

Technische Bedeutung haben die Ester der Acryl- und Methacrylsäure erst erlangen können, nachdem erhebliche Schwiergkeiten überwunden waren. Die diesbezüglichen Untersuchungen, an denen Otto Röhm massgeblichen Anteil nahm, zielten besonders darauf hin, rationellere Darstellungsverfahren zu schaffen, die Eigenschaften der Polymerisate zu verändern und die Polymerisationstechnik zu vervollkommnen. Für diese Arbeiten, die in zahlreichen Patenten und Publikationen niedergelegt sind, muss auf die Fachliteratur hingewiesen werden [8]).

---

[1]) A. 167, 251 (1873).
[2]) B. 13, 2348 (1880).
[3]) A. 221, 80 (1883).
[4]) B. 24, 1935 (1891).
[5]) O. Röhm, Dissertation, Tübingen 1901.
[6]) B. 34, 429 (1901).
[7]) B. 34, 573 (1901).
[8]) Siehe zum Beispiel J. Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart 1943, und die darin aufgeführten Patente.

Dank dem Zusammentreffen von Eigenschaften, wie guter Lichtdurchlässigkeit, Biegefestigkeit, Härte und hoher Erweichungstemperatur, ist die Stellung des Poly-Methacrylsäuremethylesters (in den weiteren Ausführungen als Poly-Methacrylmethylester bezeichnet) als organisches Glas einzigartig. Es hat unter dem Namen „Plexiglas" zur Herstellung der verschiedensten Gebrauchsgegenstände Verwendung gefunden. In diesem Zusammenhang kann darauf hingewiesen werden, dass die Herstellung von Gebrauchsgegenständen aus den Polymerisaten der Acryl- und Methacrylsäure und ihrer Ester nicht neu ist. Prof. Kahlbaum [9]) liess sich 1880 von einem Optiker aus polymerem Acrylsäuremethylester ein Prisma schleifen und von diesem Basler Professor heisst es [10]), dass seine Besucher „mit ehrfürchtigem Staunen das biegsame Glas, eine Schale aus durchsichtiger polymerer Methacrylsäure betrachteten".

Von der Acryl- und Methacrylsäure sind die verschiedensten Ester untersucht worden. Je nach dem Alkoholrest variieren die Eigenschaften ihrer Polymerisate beträchtlich, wie eine Uebersicht in Tabelle 1 veranschaulicht:

Tabelle 1 [11]).

Polyester	Eigenschaften
Methylacrylat	biegsam, elastisch, celluloidähnlich
Äthylacrylat	weniger biegsam, weicher, elastisch
Butylacrylat	weich, klebrig
Isobutylacrylat	hart, brüchig
Cyklohexylacrylat	hart, brüchig
Methylmethacrylat	hart, biegsam
Äthylmethacrylat	biegsam
n-Propylmethacrylat	zäh, biegsam
Isopropylmethacrylat	fest
n-Butylmethacrylat	zäh, biegsam
Isobutylmethacrylat	ziemlich spröd
tert. Amylmethacrylat	spröd
Octylmethacrylat	gallertig
Laurylmethacrylat	zähe Flüssigkeit
Phenylmethacrylat	sehr spröd
Cyklohexylmethacrylat	ziemlich spröd
p-Cyklohexylphenylmethacrylat	hart, spröd
Glykoldimethacrylat	kein Erweichungspunkt

Ueber die Eigenschaften dieser Polyester sind einige Regelmässigkeiten festgestellt worden, die wie folgt zusammengefasst werden können [12]):

[9]) B. 13, 2349 (1880).
[10]) Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 88 (1905), Nekrolog über G. W. A. Kahlbaum, S. L—LI.
[11]) H. T. Neher, Ind. Eng. Chem. 28, 267 (1936) und E. I. du Pont de Nemours & Co., Ind. Eng. Chem. 28, 1160 (1936).
[12]) Vergl. die Ausführungen hierüber im Buch von J. Scheiber, S. 240—241 (Vergl. Anmerkung 8).

a) Sowohl für die Reihe der Acrylsäureester als auch der Methacrylsäureester sinken die Erweichungspunkte mit zunehmender Kettenlänge des Alkoholrestes. Unter Erweichungspunkt ist diejenige Temperatur zu verstehen, bei der das Polymerisat biegsam zu werden beginnt.

b) Die Polymethacrylmethylester erweichen bei höheren Temperaturen als die entsprechenden Ester der Polyacrylsäure.

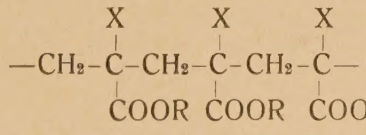
c) Die Ester der Polymethacrylsäure depolymerisieren sich beim Erhitzen auf ca. 300° zur monomeren Verbindung, während diejenigen der Polyacrylsäure komplizierte Zersetzungen erleiden.

In Tabelle 2 kommen die in a) und b) erläuterten Gesetzmässigkeiten deutlich zum Ausdruck:

Tabelle 2[13]).

Polyacrylsäure-	Erw. pt.	Polymethacrylsäure-	Erw. pt.
methylester	+ 8°	methylester	+100°
äthylester	—20°	äthylester	+ 50°
butylester	—40°	butylester	+ 18°

Um die Konstitutionsaufklärung der hochmolekularen Verbindungen im allgemeinen und der Polyacryl- und Methacrylsäurederivate im besonderen hat sich H. Staudinger[14]) verdient gemacht. Für diese Polyacryl- und Methacrylsäureester liegt alternierende Verkettung vor, nach der allgemeinen Formulierung



wo R = Alkoholrest und X = H für die Polyacrylsäure,
X = CH_3 für die Polymethacrylsäure bedeuten.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Kenntnisse über die Ester der Acryl- und Methacrylsäure und ihrer Polymerisate zu erweitern. Die Untersuchungen wurden auf zwei Gebiete ausgedehnt, die im Folgenden unabhängig voneinander behandelt werden sollen.

Einmal war es von Interesse, die Eigenschaften von Estern zu studieren, die in ihrem Alkoholrest Halogen enthalten. Solche Verbindungen sind bisher nicht beschrieben worden. Es war anzunehmen, dass die Veresterung mit einem Halogenalkohol die Eigenschaften des Polymerisates ganz anders beeinflussen würde als die Veresterung mit dem entsprechenden unsubstituierten Alkohol.

[13]) Die Tabelle 2 ist dem gleichen Buch entnommen, S. 241 (Vergl. Anmerkung 8).
[14]) H. Staudinger, Buch «Die hochmolekularen organischen Verbindungen», Berlin 1932, ferner Helv. 12, 1107 (1929) und A. 502, 201 (1933).

Das zweite Arbeitsziel bildete die Untersuchung von Diestern der Methacrylsäure mit zweiwertigen Alkoholen. Die Eigenschaften ihrer Polymerisate sind sehr verschieden von denjenigen der Monoester, wie schon das Beispiel des Glykoldimethacrylates der Tabelle 1, Seite 6, erkennen lässt. Da zu Beginn der Arbeit die Diester wenig untersucht waren, interessierte vor allem, ob das besondere Verhalten dieser Verbindung allen Diestern eigen ist und ob sich die Eigenschaften ihrer Polymerisate, ähnlich den Monoestern, durch Variierung des zweiwertigen Alkoholrestes verändern lassen.

Besondere Aufmerksamkeit hatte ich der Wahl der Stabilisatoren oder Inhibitoren zu schenken; denn mit den zu erwartenden hohen Siedepunkten der monomeren Verbindungen war auch mit erheblichen Schwierigkeiten infolge vorzeitiger Polymerisation zu rechnen. Da das Problem der Stabilisierung mit dem Wesen der Polymerisation selber in engem Zusammenhang steht, können Polymerisationskatalyse und Polymerisationshemmung nur gemeinsam erörtert werden.

Nach Staudinger und Frost [15]) ist die Polymerisation eine Kettenreaktion, die sich von einem aktivierten Molekül als Zentrum (Keim) auf die umliegenden Moleküle fortpflanzt. In einer sich polymerisierenden Substanz findet man neben den monomeren Molekülen stets die endgültigen Polymerisate. Die Menge des Polymerisates hängt ab von der Keimbildung, die Molekülgrösse von der Keimwachstumsreaktion. Katalysatoren beeinflussen den Polymerisationsprozess derart, dass eine Beschleunigung der Keimzahl stattfindet, was zugleich eine Verminderung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades bedingt. Immer geht die Menge des Katalysators parallel mit der Umsatzgeschwindigkeit.

Ziegler und Mitarbeiter [16]) haben den genauen Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Alkalialkylen auf die Polymerisation von Butadien studiert. Man muss hier eine Art „metallorganischer Synthese“ [17]) annehmen. Ziegler gelang es, die Alkaliverbindung von Zwischenprodukten zu isolieren [18]). Ganz anders verläuft die Polymerisation bei der Peroxydkatalyse, der heute häufigst angewandten Methode. Schulz und Husemann [19]) haben hierüber umfassende Untersuchungen angestellt. Für die Reaktionsfolge im Falle des Styrols (St.) mit Benzoylperoxyd (Bp.) als Katalysator geben sie folgendes Schema wieder, in welchem St* aktiviertes Styrol darstellt:

$$\text{I.}\quad Bp + St \rightleftharpoons BpSt$$

$$\text{IIa.}\quad BpSt \longrightarrow BpSt^*$$

$$\text{IIb.}\quad BpSt \longrightarrow Bp + St^*$$

---

[15]) B. 68, 2351 (1935); s. a. die zusammenfassende Arbeit von Breitenbach über die thermische Polymerisation des Styrols, Monatshefte Chem. 71, 275 (1938).

[16]) A. 511, 13, 45, 64, 101 (1934).

[17]) A. 511, 77 (1934).

[18]) A. 511, 71 (1934).

[19]) Z. phys. Chem. (B), 30, 379 (1935); 34, 187 (1936); 36, 184 (1937); 39, 246 (1938).

Bei vielen Polymerisationsvorgängen spielt der Sauerstoff eine Rolle, die allerdings nicht völlig aufgeklärt ist. Es wurde zum Beispiel beobachtet, dass die Druckpolymerisation versagt, wenn Sauerstoff abwesend ist[20]), und dass der Sauerstoff auch bei der Photopolymerisation einen Einfluss ausübt[21]). Es scheint, dass die Kettenreaktion durch Aktivierung mit Sauerstoff eingeleitet wird, dass also ein oxydativer Vorgang die Polymerisation katalysiert[22]).

Dass gewisse Stoffe die Polymerisation zu hemmen oder zu unterdrücken vermögen, ist schon länger bekannt als die Polymerisationsbeschleunigung durch Zusatzstoffe. Schon 1878 hat Krakau[23]) durch „unbedeutende Quantitäten" von Jod, Brom oder Schwefel die Polymerisation von Styrol unterbinden können. Die heute am meisten verwendeten Inhibitoren sind die Phenole. Ihre hemmende Wirkung wurde von Moureu und Dufraisse[24]) beobachtet und eingehend untersucht. Sie nennen ihre Stabilisatoren „Antioxygene". Die hemmende Wirkung der Antioxygene kann durch folgendes Schema der Reaktionsfolge wiedergegeben werden[25]),

$$\text{I.}\quad A + O_2 \longrightarrow AO_2$$

$$\text{II.}\quad AO_2 + X \longrightarrow AO + XO$$

$$\text{III.}\quad AO + XO \longrightarrow A + X + O_2,$$

wobei A = autoxydable Substanz, O = Sauerstoff und X = Antioxygen bedeuten. Zuletzt sei noch auf eine interessante Beobachtung von Breitenbach und Mitarbeiter[26]) hingewiesen, wonach die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons verloren geht, wenn die Polymerisation unter Ausschluss von Luft durchgeführt wird. Die Autoren haben hierauf das Oxydationsprodukt des Hydrochinons, das p-Benzochinon auf seine Wirksamkeit hin geprüft. Sie stellten fest, dass in der Tat p-Benzochinon eine stark hemmende Wirkung ausübt.

Wie oben erwähnt wurde, waren bei der Destillation der darzustellenden monomeren Produkte Schwierigkeiten zu erwarten, die sich dann auch einstellten. Sie konnten aber schliesslich dadurch überwunden werden, dass in einem Hydrochinon-p-Benzochinon-Gemisch ein guter Stabilisator gefunden wurde, der sich besser bewährte als Hydrochinon mit Luft. Der genannte Stabilisator hat den Nachteil, dass bei der Destillation der höher siedenden Diester immer Spuren von p-Benzochinon mitdestillieren, die dann durch sorgfältige Fraktionierung entfernt werden müssen.

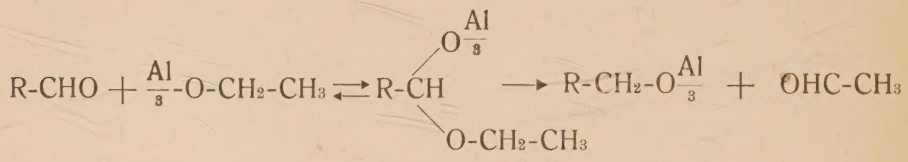
---

[20]) J. B. Conant und W. R. Peterson, Am. Soc. 54, 628 (1932).
[21]) H. Staudinger, Buch Seite 221 (Vergl. Anm. 14).
[22]) H. Staudinger und Lautenschläger, A. 488, 1 (1931).
[24]) Compt. rend. 169, 1068 (1919); 170, 26 (1920); 174, 258 (1922).
[23]) B. 11, 1261 (1878).
[25]) G. Dupont und J. Allard, Compt. rend., 190, 1419 (1930).
[26]) B. 71, 1438 (1938).

II. Halogenester der Acryl- und Methacrylsäure.

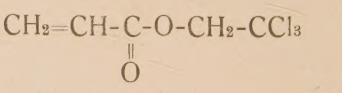
Acryl- und Methacrylsäure wurden mit β,β,β-Trichloräthanol verestert. Der hohe Chlorgehalt von 52 % für den Acrylsäureester und 49 % für den Methacrylsäureester liess Unbrennbarkeit der Polymerisate voraussehen.

Zur Darstellung des β,β,β-Trichloräthanols durch Reduktion von Chloral mit Isopropanol in Gegenwart von Aluminium nach Meerwein wurde im Wesentlichen nach Angaben eines deutschen Patentes[27]) gearbeitet. Dadurch, dass mit Benzol azeotrop entwässert wurde, konnte die Reaktion, ausgehend von Chloralhydrat bis zum β,β,β-Trichloräthanol in einem einzigen Arbeitsgang ausgeführt werden. Es gelang auch, die Reduktion fast quantitativ zu gestalten. Der Grund hierfür liegt in der interessanten Beobachtung, dass der Umtausch der funktionellen Gruppen viel glatter erfolgt, wenn der Ueberschuss an Isopropanol bis zur stöchiometrisch berechneten Menge abdestilliert wird, bevor der Katalysator zugegeben wird. Die Temperatur im Reaktionskolben steigt dabei auf 112°, also über den Kochpunkt des Chlorals und des Isopropanols hinaus. Man kann daher annehmen, dass sich zuerst Chloralisopropylat (Kp. 108°) bildet, das bei Zugabe des aktivierten Aluminiums augenblicklich und sehr heftig reagiert. Die Annahme, dass der Katalysator auf das vorgebildete Halbacetal einwirkt, steht in guter Uebereinstimmung mit der von H. Meerwein und R. Schmidt[28]) für die Einwirkung des Aluminium-äthylates auf einen Aldehyd angegebenen Reaktionsfolge:



Der Ester der Acrylsäure wurde durch Umesterung des Acrylsäureäthylesters mit β,β,β-Trichloräthanol und Schwefelsäure als Katalysator gewonnen. Es wurde beobachtet, dass die Umesterung nur dann erfolgt, wenn Wasser zugegen ist. Das

β,β,β-Trichloräthanol-acrylat



I.

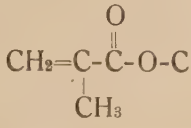
ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Es polymerisiert sich ziemlich leicht, solange noch Schwefelsäure zugegen ist. In reinem Zustand erleidet es jedoch auch bei längerem Stehen keine Veränderung.

---

[27]) D. R. P. 489281, Frdl. 16, 149 (1927—1929).
[28]) A. 444, 223 (1925).

Das Polymerisat des β, β, β-Trichloräthanolacrylates (Poly-I) ist ein durchsichtiges, farbloses, unbrennbares und weiches Harz. Es löst sich sehr gut in den verschiedensten Lösungsmitteln, vornehmlich in chlorhaltigen Verbindungen und in Estern.

Das β, β, β-Trichloräthanol-methacrylat



II.

wurde durch direkte Veresterung von Methacrylsäure mit β, β, β-Trichloräthanol unter vermindertem Druck hergestellt. Da die Veresterung glatt und fast vollständig verläuft, konnte davon Umstand genommen werden, den Ester über die schonendere Umesterung zu gewinnen. Die monomere Verbindung ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die im reinen Zustand gut haltbar ist.

Das Polymerisat des β, β, β-Trichloräthanolmethacrylates (Poly-II) ist ein gut durchsichtiges, farb- und geruchloses Glas. Es ist, wie Poly-I, unbrennbar und löst sich gut in chlorhaltigen Verbindungen und Estern.

Die Erweichungspunkte der Poly-Halogenester liegen höher als diejenigen der entsprechenden gewöhnlichen Ester, wie die Tabelle 3 veranschaulicht:

Tabelle 3.

Ester	Erw. pt.	Ester	Erw. pt.
Polyacrylsäureäthyl-	— 20°	Polymethacryläthyl-	+ 50°
Poly-I [29])	ca. — 5°	Poly-II	+ 74°

Die auf Seite 7 erläuterten Gesetzmässigkeiten finden sich auch bei den Halogenestern wieder: Der Erweichungspunkt des Methacrylesters liegt höher als derjenige des Acrylesters und Poly-II lässt sich durch Erhitzen im Vakuum in die monomere Verbindung zerlegen. Die Depolymerisation erfolgt leichter als diejenige des Polymethacrylmethylesters. Schon durch Reiben des Polymerisates tritt der Geruch der monomeren Verbindung auf.

Poly-II wurde eingehender untersucht als Poly-I, da sich Messungen an einem glasartigen Körper bequemer durchführen lassen, als an einem harzigen Produkt.

Wenn man die Eigenschaften des Poly-II mit denjenigen des Polymethacrylmethylesters vergleicht, hat man einige Besonderheiten her-

[29]) Das harzige Polymerisat dieses Esters wurde in einem Reagenzglas langsam abgekühlt und die Temperatur gemessen, bei der es gerade hart wurde.

vorzuheben, die nicht allein durch die Anwesenheit von Halogen zu erklären sind. Der augenfälligste Unterschied besteht in der grossen Sprödigkeit des Poly-II, wie übrigens auch des Poly-I, wenn man dieses unter seinen Erweichungspunkt abkühlt. Diese Eigenschaft schliesst leider eine Verwendung des Poly-II als organisches Sicherheitsglas aus. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass der Polymethacrylmethylester bei Temperaturerhöhung langsam erweicht, während Poly-II einen „scharfen" Erweichungspunkt besitzt; die Vergleichsmessung ergab

für Polymethacrylmethylester	70—82°,
für Poly-II	74—78°.

Schliesslich ist noch die Konstanz der Brechungsindices für Poly-II zu beachten. Messungen an Polymerisaten, die mit 0,01 bis 0,1% Peroxyd polymerisiert wurden, ergaben den konstanten Wert für n_D von 1,5200, während entsprechende Messungen am Polymethacrylmethylester Werte ergaben, die von 1,487 bis 1,492 variierten.

Ich möchte die angeführten besonderen Merkmale des Poly-II, die ihm gegenüber dem Polymethacrylmethylester „kristallähnlicheren" Charakter verleihen, ganz qualitativ dahin deuten, dass sich die Kettenmoleküle des Poly-II gegenüber denjenigen des Polymethacrylmethylesters durch grössere Beständigkeit ihrer Gestalt unterscheiden. Zweifellos muss eine stark polare Gruppe, wie die CCl_3-Gruppe im Poly-II, die angenommene freie oder nahezu freie Drehbarkeit um die C-C-Achse [30]) stark einschränken, und dadurch die Form des Kettenmoleküls stabilisieren [31]).

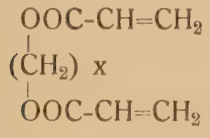
[30]) Vergleiche hierzu die zusammenfassende Arbeit von W. Kuhn: Das statistische Problem der Gestalt fadenförmiger Moleküle, Exper. 1, 6 (1945).

[31]) Vergleiche auch G. Bier, Exper. *2*, 82 (1946): Die Drehbarkeit der C-C-Bindung und die Gestalt der Kettenmoleküle in Lösung.

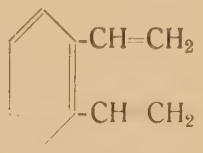
III. Acryl- und Methacrylsäureester zweiwertiger Alkohole

Sowohl nach ihrem strukturellen Aufbau, als auch nach dem Verhalten ihrer Polymerisate sind die Bis-acryl- und Bis-methacrylsäureester der zweiwertigen Alkohole mit den Divinylverbindungen vergleichbar:

Bis-acrylsäureester



Divinylbenzol



Während die Moleküle von Monovinylverbindungen nur ein zweiseitiges Kettenwachstum zulassen, sind diejenigen der Divinylverbindungen dazu befähigt, sich nach drei Richtungen auszubilden und hierdurch Vernetzungen herbeizuführen, die sich über das ganze Polymerisat erstrecken können[32]). Man nennt solche Körper auch dreidimensionale Polymerisate.

Der unmittelbar sichtbare Unterschied zwischen einem Kettenpolymerisat und einem vernetzten Polymerisat äussert sich im verschiedenen Verhalten beim Lösungsvorgang[33]). Die Lösung eines Molekülkolloides hat mehr den Charakter einer Quellung. Diese ist unbegrenzt, solange linear gebaute Komplexe vorliegen. Einfache Kettenverzweigungen brauchen sich dabei noch nicht als hinderlich zu erweisen. Bei regulären Vernetzungen hingegen wird die unbegrenzte Quellbarkeit durch eine nur noch begrenzte ersetzt. Die reinen Divinylverbindungen, bei denen jedes einzelne Molekül zum dreidimensionalen Kettenwachstum befähigt ist, ergeben vollständig unlösliche Polymerisate. Es genügt aber, dass wenige Divinyl-Moleküle in die Kette von Monovinyl-Verbindungen eingebaut werden, um das dreidimensionale Wachstum zu ermöglichen und dadurch die unbegrenzte Quellbarkeit herabzusetzen.

H. Staudinger[34]) hat den Einfluss von Divinylbenzol auf die Polymerisation von Vinylbenzol untersucht und kontinuierliche Herabsetzung

[32]) W. H. Carothers, Chem. Rev. *8*, 402 (1931).
[33]) Vergl. Buch von J. Scheiber, S. 86—87 (Vergl. Anmerkung 8).
[34]) H. Staudinger und Heuer, B. 67, 1164 (1934); B. 68, 1618 (1935).

der unbegrenzten Quellbarkeit durch Erhöhung des Divinylbenzol-Zusatzes festgesetellt. Ein Zusatz von 0,002% zum Monovinylbenzol ist bereits bemerkbar.

In seinen Arbeiten aus dem Jahre 1941 diskutiert Paul J. Flory [35]) die dreidimensionalen Polymeren. Die Erfahrung bei diesen Polymeren lässt erkennen, dass, lange bevor alle Moleküle sich zu einem einzigen verbunden haben, ein Gelzustand erreicht wird. Die Existenz eines scharf definierten „Gelpunktes" bei einem kritischen Grad der Reaktion ist ein charakteristisches Kennzeichen eines dreidimensionalen Polymerisations-Systems. Man kann sich den Gelzustand dadurch erklären, dass sich „unendlich grosse" [36]) Moleküle ausbilden, zwischen welche sich kleinere Moleküle einlagern. Flory hat den Einfluss verschieden grosser Zusätze von mehrfunktionellen Verbindungen auf die Polykondensation bifunktioneller Moleküle untersucht und die Zeiten vom Beginn der Polykondensation bis zum Erreichen des Gelpunktes für die verschiedenen Zusätze statistisch errechnet. Die Berechnungen stehen in guter Uebereinstimmung mit den Messungen. Im Versuch ist der Gelpunkt erreicht, wenn eine Gasblase aus der Kondensationsmasse gerade nicht mehr aufzusteigen vermag.

1945 hat Cheves Walling [37]) Flory's Methode auf das System Methylmethacrylat-Aethylenglykoldimethacrylat übertragen. Wallings Versuche zeigen, dass die Anwesenheit von vernetzendem Agens (Aethylenglykoldimethacrylat) die Viskosität des Reaktionsgemisches bis in die Nähe des Gelpunktes nicht beeinflusst. Da durch grössere Zusätze als 5% an Divinylmonomerem der Gelpunkt nicht mehr verschoben wird, kann dieser Prozentsatz als die Grenze angesehen werden, um die vollständige Vernetzung zwischen den polymeren Molekülen sicherzustellen.

Da zufolge des Krieges die amerikanische Literatur mit grosser Verspätung eintraf, war zu Beginn dieser Arbeit über die Acryl- und Methacrylsäureester zweiwertiger Alkohole, ihre Polymerisate und ihren Einfluss auf die Polymerisation der Monoester wenig bekannt. Englische und amerikanische Patentschriften [38]) beschreiben die Polymerisate des Aethylenglykol-diacrylates und -dimethacrylates lediglich als farblose, durchsichtige, unschmelzbare und unlösliche Gläser.

Die folgenden Diester der Methacrylsäure mit zweiwertigen Alkoholen wurden von mir hergestellt und ihr Einfluss auf die Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters, sowie ihre Polymerisationsprodukte untersucht:

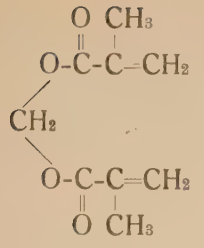
---

[35]) Am. Soc. 63, 3083, 3091, 3096 (1941).

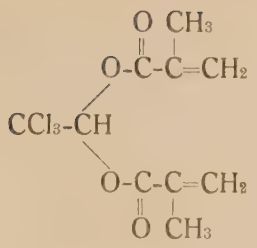
[36]) Darunter sind solche Moleküle zu verstehen, deren Dimensionen grössenordnungsmässig denjenigen des Reaktionsgefässes nahe kommen.

[37]) Am. Soc. 67, 441 (1945).

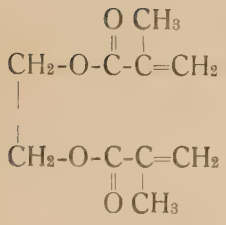
[38]) E. P. 423790, C. 1935 II, 766; A. P. 2129722, C. 1939 I, 2507; A. P. 2215219, C. 1941 I, 2459—60.



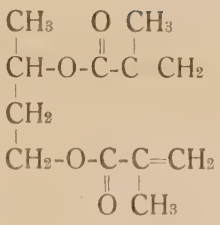
III.



IV.



V.



VI.

V. und VI. wurden durch Umesterung von Methacrylsäuremethylester mit Aethylenglykol- resp. 1,3-Butylenglykol und Natriumalkoholat als Katalysator gewonnen. Mit dem Hydrochinon-p-Benzochinon-Gemisch als Inhibitor verläuft die Umesterung und anschliessende Destillation ohne Polymerisationsgefahr.

Die Diester III. und IV. wurden durch Anlagerung von Formaldehyd resp. Chloral an Methacrylsäureanhydrid gewonnen. Bei diesen Estern ist die Polymerisationsgefahr bedeutend grösser; die Verbindung IV polymerisierte sich zum Beispiel schon am Thermometer beim Ueberdestillieren unter vermindertem Druck.

Alle hergestellten Diester verhalten sich gegenüber dem Methacrylmethylester wie das auf Seite 14 erwähnte Divinylbenzol gegenüber dem Vinylbenzol. Durch Vergrösserung des Zusatzes an Diester wird die Quellbarkeit des Mischpolymerisates in geeigneten Lösungsmitteln, wie Aceton, Methanol oder Aethylacetat, herabgesetzt. Während ein Mischpolymerisat mit 0,1% Diester in Aceton auf ca. das dreifache seines ursprünglichen Volumens anquillt, beträgt die Quellung nur noch das anderthalbfache bei einem Mischpolymerisat mit 1% Diester. Durch Erhitzen auf ca. 100° geht die Gallerte allmählich in ein unschmelzbares Polymerisat über. Alle untersuchten Diester üben einen hemmenden Einfluss auf die Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters aus[39]).

In der Polymerisation der reinen Diester III.– VI. besteht ein deutlicher Unterschied, indem sich die Verbindung umso leichter polymerisiert, je näher die Vinylgruppen zueinander stehen. Die Polymerisations-

[39]) Vergl. D. A. Kardashev, N. S. Leznov und V. P. Nuzhdina, «allyl esters of dibasic acids», Khimischeskaya Prom. 1945, No. 2, 5–6. Chemical Abstracts, Vol. 40, 4559/4.

produkte sind je nach den angewandten Polymerisationsbedingungen harte Gläser ohne Erweichungspunkt, oder Gallerten, die erst durch längeres Erhitzen in das harte Glas übergeführt werden können. Für den Fall des Aethylenglykol-dimethacrylates (V) wurden die Polymerisationsbedingungen näher untersucht. In der Tabelle 4 sind diese Versuche zusammengestellt:

Tabelle 4.

Polymerisationsbedingungen des Aethylenglykoldimethacrylates.

monom. Verb.	Benzoyl-perox. Zus.	Polym.-temp.	Polym.-dauer	Eigenschaften des Polymerisates
frisch dest.	1 %	über leuchtend. Bunsenflamme	ca. 15 sec.	hartes, sprödes Glas
3 Monate alt	1 %	„	„	„
frisch dest.	0,1%	80°	6 Std.	ziemlich hartes Glas
3 Monate alt	0,1%	80°	6 Std.	gallertig
frisch dest. 4 Std. ohne Kat. auf 80°, dann:	0,1%	80°	6 Std.	gallertig

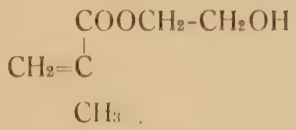
Auffallend ist, dass frisch destilliertes Dimethacrylat zur Bildung von harten Polymerisaten neigt, während bei Zimmertemperatur längere Zeit gestandenes oder wenige Stunden erwärmtes Dimethacrylat zur Bildung von Gallerten neigt. Eine Ausnahme macht nur das bei höherer Temperatur und mit 1% Peroxyd polymerisierte Produkt; dieses Verhalten ist dem Einfluss der kurzen Polymerisationsdauer zuzuschreiben. Im Uebrigen scheint es aber, als ob das monomere Produkt nach der Destillation eine Veränderung erfahren würde. In der Tat stellt man eine Abnahme der Doppelbindungen fest, wenn man das Aethylenglykol-dimethacrylat einmal kurz nach der Destillation, das andere Mal nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur oder nach mehrstündigem Erwärmen auf 80° mit Brom titriert. Die Titration nach der Destillation ergibt pro Mol Aethylenglykol-dimethacrylat 1,95 Doppelbindungen (anstatt theoretisch 2). Nach zweitägigem Stehen zeigen die verschiedenen Proben Werte an, die von 1,81 bis 1,85 variieren. Nach zwölfstündigem Erwärmen des frisch destillierten Diesters ohne Inhibitor auf 80° ergibt die Titration nur noch 1,65 Doppelbindungen. Die immer gleichzeitig durchgeführte Verseifung ergab unverändert zwei Estergruppen.

Diese Beobachtungen können dahin gedeutet werden, dass im Aethylenglykol-dimethacrylat ein Gleichgewicht zwischen einer offenen und einer Ringform besteht; die Bestrebungen wurden deshalb auf die Isolierung der vermuteten Ringform gerichtet. Die diesbezüglichen Untersuchungen, deren Resultat negativ ausfiel, werden im Anhang I, Dimerisation und Ringbildung, beschrieben.

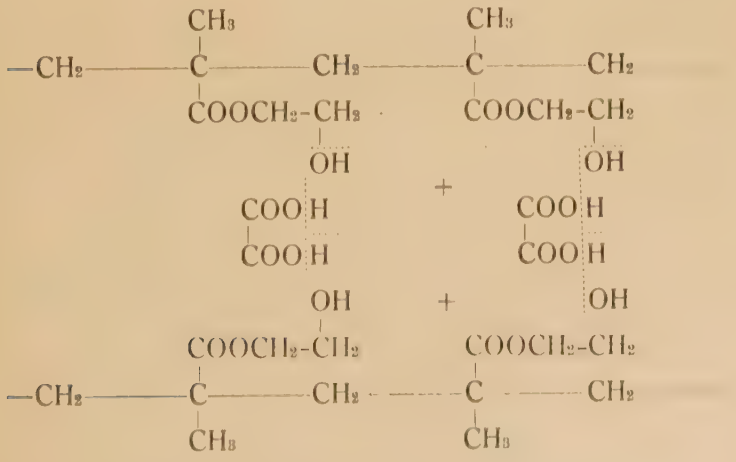
Für sich haben die Polymerisate sowohl der Divinylverbindungen als auch der Diacrylate und Dimethacrylate keine praktische Bedeutung. Gerade die erstrebenswerten Eigenschaften dieser Polymerisate, das Fehlen eines Erweichungspunktes und die Unlöslichkeit, machen ihre Verarbeitung in der Technik unmöglich. Beide Eigenschaften sind auf die Vernetzung der Kettenmoleküle unter sich zurückzuführen.

Es wurde nun versucht, die Vernetzung erst nachträglich durchzuführen, um auf diese Weise die Anwendung der Polymerisate zu ermöglichen. Der Gedanke war, ein lösliches Kettenmolekül herzustellen, welches in seiner Kette noch freie funktionelle Gruppen enthält und hierauf die Ketten unter sich oder besser mit Zuhilfenahme eines bifunktionellen Moleküls (z. B. Oxalsäure) zu kondensieren. Am Beispiel des Aethylenglykol-monomethacrylates kann der Gedankengang folgendermassen formuliert werden:

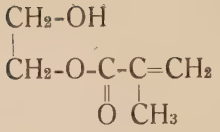
Die Verbindung



würde polymerisiert und gelöst; hierauf würde das Kettenpolymerisat durch Kondensation mit Oxalsäure in ein vernetztes, unlösliches Polymerisat ohne Erweichungspunkt übergeführt.

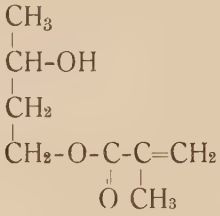


Das zuerst untersuchte Aethylenglykolmonomethacrylat



VII.

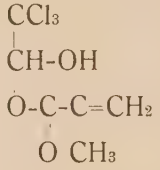
hätte nach aller Voraussicht ein lösliches Polymerisat ergeben sollen. Es erwies sich jedoch, dass das Polymerisationsprodukt in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich war. Es besteht die Möglichkeit, dass entweder kleine Mengen von Dimethacrylat, oder intermolekulare Kondensation eine Vernetzung herbeiführen. Beim hierauf untersuchten 1,3-Butylenglykol-monomethacrylat



VIII.

ist die Möglichkeit gering, dass kleine Mengen von Diester die Unlöslichkeit hervorrufen, da die sekundäre Alkoholgruppe schwerer veresterbar ist; überdies wurde mit einem Ueberschuss an zweiwertigem Alkohol umgeestert und im Fall der Verbindung VIII. durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Da auch Poly-VIII vollkommen unlöslich ist, muss angenommen werden, dass eine vernetzende Kondensation während des Polymerisationsvorganges stattfindet.

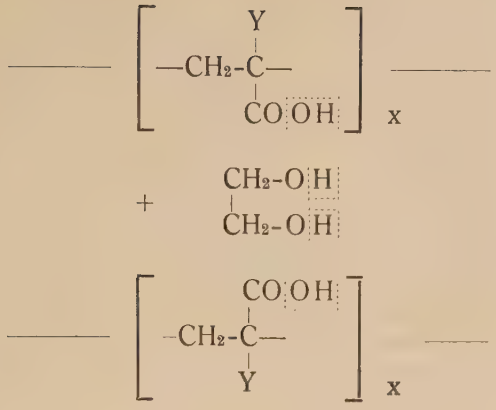
Es wurde auch die Verbindung



IX.

untersucht, die durch einfache Anlagerung von Chloral an Methacrylsäure entsteht. Das Polymerisat zeigt in der Kälte mit fuchsinschwefliger Säure keine Aldehydreaktion; wenn das Polymerisationsprodukt auf 40° erwärmt wird, ist die Aldehydreaktion positiv und bei weiterem Erhitzen zerfällt es vollkommen in Chloral und polymere Methacrylsäure.

Zufolge der Unlöslichkeit der Polymerisate von Verbindungen VII und VIII und der Zersetzlichkeit von Poly-IX konnten diese Verbindungen für die weitere Verfolgung des gesetzten Zieles nicht in Frage kommen. Die nachträgliche Vernetzung gelingt jedoch, wenn man Polyacryl- oder Polymethacrylsäure mit Aethylenglykol verestert:



Das Kettenpolymerisat wurde in einem Ueberschuss an Aethylenglykol gelöst und durch Erhitzen bis auf 200° im Vakuum, ohne Katalysator, verestert. Das beim Poly-XI gemessene Kondensationswasser und die Verbrennung des Polymerisates haben ergeben, dass die Veresterung zu ungefähr 78% erfolgt. Die Löslichkeit des Polymerisates in 2n Natronlauge in der Wärme ist darauf zurückzuführen, dass noch freie Carboxylgruppen vorhanden sind. Poly-X und Poly-XI sind harte Körper ohne Erweichungspunkt, die sich, wie erwähnt, nur in warmer Lauge lösen. Das Polymerisat eines Parallelversuches aus Polyacrylsäure ohne Glykol ist dagegen in heissem Wasser, Methanol und kalter verdünnter Natronlauge löslich.

Die interessanten Eigenschaften, Härte, Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit, durch welche sich die unter bestimmten Bedingungen polymerisierten Diester auszeichnen (vergl. S. 16) konnten über den Umweg der Kettenpolymerisation und nachträglichen Kondensation ebenfalls erhalten werden. Poly-XI hat, mit Ausnahme seiner Löslichkeit in warmer Lauge, ganz den Charakter des Polymerisationsproduktes von frisch destilliertem Aethylenglykol-dimethacrylat (Poly-V). Wenn die nachträgliche Veresterung von Polymethacrylsäure mit Aethylenglykol vollständig wäre, müsste Poly-XI mit Poly-V identisch sein.

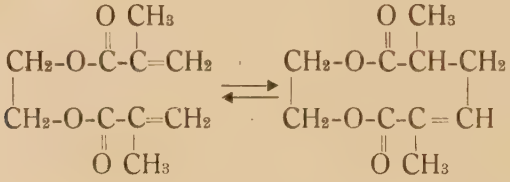
Durch Veresterung der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit Trichloräthanol und nachträgliche Polymerisation ist es geglückt, einwandfrei definierte Polymerisate herzustellen. Dagegen bereiten die Ester zweiwertiger Alkohole bei der Polymerisation und der Feststellung der Eigenschaften ihrer Polymeren unüberwindbare Schwierigkeiten. Diese sind besonders darin zu suchen, dass wichtige Voraussetzungen für eine genaue Messung, nämlich Löslichkeit und Verformbarkeit, bei diesen Polymerisaten vollständig fehlen. Den gleichen Schwierigkeiten begegneten auch die früher erwähnten amerikanischen Autoren bei ihren Arbeiten über die dreidimensionalen Polymeren.

IV. Anhang I:

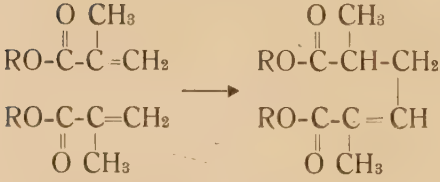
Dimerisation und Ringbildung

Die Abnahme der Zahl der Doppelbindungen und die unter bestimmten Polymerisationsbedingungen bevorzugte Gelbildung der Diacrylate und Dimethacrylate wurde durch die Annahme eines Ketten-Ring-Gleichgewichtes zu erklären versucht und wurde mit der bekannten Dimerisation der Methacrylsäureester in Analogie gebracht:

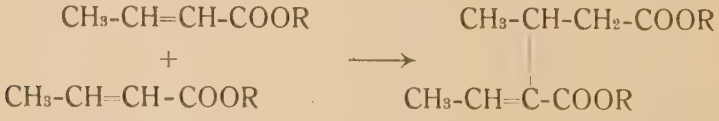
Ringbildung.



Dimerisation.



Die Dimerisation von ungesättigten Estern durch Natrium-alkoholat als Katalysator war Gegenstand eingehender Untersuchungen durch H. v. Pechmann [40]). Die Dimerisation der Crotonsäureester führt zu Dicrotonsäureestern [41]):

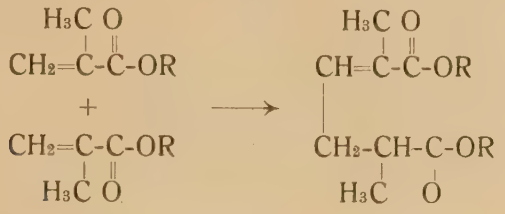


Aehnlich verläuft die Dimerisation der Acrylsäureester [42]), die einen α-Methylenglutarsäureester ergibt.

---

[40]) B. 32, 2301 (1899).
[41]) B. 33, 3323 (1900).
[42]) H. v. Pechmann und O. Röhm, B. 34, 427 (1901).

Im Gegensatz zu den Croton- und Acrylsäureestern erfolgt die Dimerisation der Methacrylsäureester symmetrisch:



Die Dimerisation des Methacrylsäureesters kann mit Natriumalkoholat als Katalysator oder in der Bombe ohne Katalysator durchgeführt werden [43]). Wenn mit einem Alkohol als Lösungsmittel dimerisiert wird, lagert sich ein Molekül Alkohol an die Doppelbindung unter Bildung des dimeren Alkoxyderivates [44]).

Ich habe den Methacrylsäuremethyl- und n-Butylester dimerisiert, um die für eine eventuelle Ringbildung günstigsten Bedingungen herauszufinden. Zuerst wurde versucht, den dimeren Methacrylsäuremethylester durch Abspaltung von Methanol aus seinem Methoxyderivat zu erhalten. Während die Darstellung des Additionsproduktes von Methanol an den dimeren Methacrylmethylester bei richtiger Steuerung der Reaktion durch Kühlen und Erhitzen keine grösseren Schwierigkeiten bietet, ergibt die Abspaltung von Methanol mittels Natriumalkoholat als Katalysator uneinheitliche Gemische. Der Kolbeninhalt polymerisiert sich dabei langsam zu einer Gallerte.

Viel übersichtlicher bleibt die Dimerisation in der Bombe ohne Katalytzusatz. Das Verhältnis zwischen den monomeren, dimeren, tri- und polymeren Anteilen wird durch die Einwirkungsdauer und die angewandte Temperatur bestimmt. Das günstigste Verhältnis zwischen monomerem und dimerem Anteil fand sich beim Methacrylsäure-n-butylester, wo sich in einem Versuch die Hälfte des Produktes dimerisiert hatte, während kein höhermolekularer Anteil anfiel.

Der dimere Methacrylsäuremethylester wurde katalytisch hydriert, verseift und die α,α'-Dimethyladipinsäure isoliert und charakterisiert.

Trotz der bei den Dimerisationen der Monoester gesammelten Erfahrungen ist es bei den Diestern nicht gelungen, einen Ringester oder auch nur eine definierte höhermolekulare Verbindung zu isolieren. Unter den bei der Dimerisation angewandten Bedingungen polymerisierte sich

---

[43]) A. P. 2232785, C. 1942 II, 223.

[44]) A. P. 2128208, C. 1939 I, 797.

das Aethylenglykol-dimethacrylat regelmässig. Unter milderen Bedingungen erhält man gallertige Polymerisate, aus denen sich monomeres Produkt herausdestillieren lässt. Das Aethylenglykol-dimethacrylat wurde auch im offenen Gefäss während 12 Stunden auf 80° gehalten und hierauf katalytisch hydriert. Während die vorangegangene Titration mit Brom 1,65 Doppelbindungen anzeigte, wurde dann ein Wasserstoffvolumen verbraucht, das genau zwei Doppelbindungen entsprach.

Man ist geneigt, diese Resultate einem sehr labilen Gleichgewicht zwischen Ring und Kette zuzuschreiben. Dies ist aber wenig wahrscheinlich; die hydrierte Verbindung hätte den Ringestern von gleicher Gliedzahl entsprechen müssen, die W. H. Carothers [45]) durch Wärmedepolymerisation erhalten hat und die als sehr stabil bekannt sind. Nachdem die Ringbildung nicht bewiesen werden konnte, bleibt die Frage unbeantwortet, warum die Zahl der Doppelbindungen nach der Destillation des Aethylenglykoldimethacrylates abnimmt. Das Versuchsmaterial ist zu gering, um über das Verhalten der monomeren Diester andere Schlüsse zu ziehen.

---

[45]) Ueber die zyklischen Ester, ihre physikalischen Eigenschaften und die Stabilität der Ringe siehe:

J. W. Hill und W. H. Carothers, Am. Soc. 55, 5031—39 (1933);
J. W. Hill und W. H. Carothers, Am. Soc. 55, 5039—43 (1933);
W. H. Carothers und J. W. Hill, Am. Soc. 55, 5043—52 (1933).

V. Experimenteller Teil

1. β,β,β-Trichloräthanol.

Zur Herstellung des β,β,β-Trichloräthanols wird die unter Fig. 1 skizzierte Apparatur verwendet.

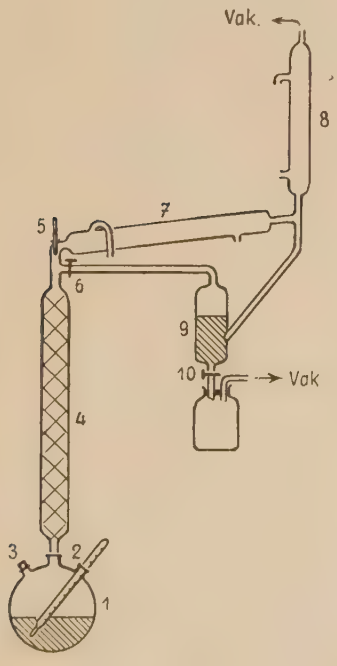


Fig. 1

1. Dest.-Kolben
2. Thermometer
3. Stutzen
4. Fraktionierkolonne
5. Thermometer
6. Hahn
7. Dephlegmator
8. Kühler
9. Schichttrenner
10. Hahn

165,4 g Chloralhydrat (1 Mol) werden mit 360 g Isopropanol (ca. 6 Mol) und 150 ccm Benzol in Kolben 1 gegeben. Hahn 6 wird geöffnet, 10 geschlossen. Das Wasser wird unter Atmosphärendruck mit Benzol azeotrop herausdestilliert und fortwährend abgetrennt. Die Temperatur in 5 steigt innerhalb 4 Stunden von 66,5° bis 72°, dem Kochpunkt des konstant siedenden Isopropanol-Benzol-Gemisches. Nun wird 6 geschlossen, 10 geöffnet und so lange Isopropanol-Benzol-Gemisch resp. Isopropanol abdestilliert, bis im Kolben noch ca. 70 g Isopropanol (ca. 1,1 Mol) zurückbleiben. Die Temperatur im Kolben steigt hierbei auf 112° (Kp. des Chloral-isopropylates = 108°). 4 g trockenes Aluminiumgries werden mit 0,01 g festem Quecksilber-II-Chlorid vermischt und das Gemenge rasch durch Stutzen 3 in Kolben 1 geschüttet. Die anfänglich gelbliche Flüssigkeit färbt sich nach Zusatz des aktivierten Aluminiums rotbraun. Nachdem die heftig einsetzende Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, kann das bei der Umsetzung entstehende Aceton quantitativ herausdestilliert werden. Nach 70 Minuten ist die Acetonbildung beendet. Nicht umgesetztes Isopropanol wird nun im Vakuum abdestilliert, der Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das β,β,β-Trichloräthanol mit Wasserdampf übergetrieben. Hierzu wird die gleiche apparative Anordnung verwendet wie bei der Entwässerung mit Benzol. Die nachfolgende Destillation unter 12 mm ergibt 145 g reines β,β,β-Trichloräthanol vom Smp. 17,8°, $Kp._{12\ mm} = 55°$. Die Ausbeute beträgt 97% der Theorie.

2. Acrylsäure.

Zur Darstellung der Acrylsäure aus dem technischen Acrylonitril wurde genau nach der von J. Kaszuba[46]) angegebenen Methode gearbeitet.

3. Methacrylsäure.

Als Ausgangsmaterial für die Methacrylsäure stand technisches Methacrylsäureamid zur Verfügung, das ungefähr 29 Gewichtsteile Amid und 71 Gewichtsteile 86prozentiger Schwefelsäure enthielt. Die Verseifung des Amides zur Methacrylsäure wurde wie folgt vorgenommen:

Auf 1000 g des technischen Gemisches werden 400 g Wasser, 0,1 g Hydrochinon und 0,05 g Eisenpulver zugegeben und in einem Wasserbad während 12 Stunden auf 90° gehalten. Die anfänglich konsistente Masse wird allmählich flüssiger und trennt sich in eine klare obere Schicht welche die Methacrylsäure enthält und eine dunkelrote untere Schicht mit der Schwefelsäure. Die obere Schicht wird abgetrennt und destilliert. Nach kurzem Vorlauf geht unter 12 mm die reine Methacrylsäure bei 66° über; Smp. = 16°. Die Ausbeute beträgt 214 g oder 73% der Theorie. Die untere Schicht scheidet im Verlauf einiger Tage noch einmal ca. 10% an Methacrylsäure aus.

---

[46]) Am. Soc. 67, 1227 (1945).

4. *β, β, β*-Trichloräthanol-acrylat (I).

In einer Destillierapparatur mit Fraktionierkolonne und schrägem Rückflusskühler (vergl. Fig. 4) werden 49,8 g *β, β, β*-Trichloräthanol (1/3 Mol.) mit 140 g Acrylsäureäthylester und 10 ccm Schwefelsäure (auf 30 g konzentrierter Schwefelsäure gibt man 10 g Wasser zu) während 3 Stunden bei 12 mm unter starkem Rückfluss gekocht. Die Wasserbadtemperatur wird auf 75° gehalten und der Wasserstrom im Rückflusskühler wird so eingestellt, dass der Aethylalkohol langsam abdestillieren kann. Als Inhibitor gibt man je 0,05 g Schwefelblumen und Eisen-II-Chlorid zu. Nach 3 Stunden wird der Ueberschuss an Acrylsäureäthylester unter 12 mm weitgehend abdestilliert und hierauf der Trichlorester unter 1 mm von der Schwefelsäure abgetrennt (Kp. 1 mm = ca. 44°). Die Fraktionierung unter 12 mm ergibt dann 47 g reines *β, β, β*-Trichloräthanol-acrylat vom Kp. 12 mm = 73,5°; $D_{19°}$ = 1,359. Die Ausbeute beträgt 69% der Theorie.

20,86 mg Subst. gaben 44,02 mg AgCl
182,1 mg Subst. verbr. 17,75 $ccm^n/_{10}$ Br'/BrO_3'
$C_5H_5O_2Cl_3$ Ber. Cl 52,28%;
Gef. Cl 52,20%;
Ber. für 1 Doppelbindung = 17,9 ccm Br'/BrO_3'

Polymerisat: (Allgemeine Polymerisationsvorschrift siehe unter 19.) Weiches, durchsichtiges und unbrennbares Harz, löslich in Aceton, Chloroform, Trichloräthan, Aethylacetat, n-Butylacetat u. a. Das Polymerisat riecht bei Zimmertemperatur stark nach dem monomeren Produkt.

5. *β, β, β*-Trichloräthanol-methacrylat (II).

Die Veresterung des *β, β, β*-Trichloräthanols mit der Methacrylsäure wird in einer Fraktionierapparatur mit 80 cm langer Fraktionierkolonne und geneigtem Dephlegmator vorgenommen. In einem Einliterkolben werden 298,8 g *β, β, β*-Trichloräthanol (2 Mol) mit 86,1 g Methacrylsäure (1 Mol), 3% konz. Schwefelsäure (auf das Gesamtgewicht berechnet), 0,5 g Hydrochinon und 0,1 g p-Benzochinon vermischt. Man erhitzt mittels eines Luftbades während 10 Minuten bei starkem Rückfluss unter 100 mm Hg. Dann fraktioniert man innerhalb von 2 Stunden bei 56° ein azetropes Gemisch aus Trichloräthanol und Wasser ab. Die Temperatur im Kolben steigt mit fortschreitender Veresterung und erreicht nach 2 Stunden 130°. Der Methacrylsäureester wird bei 12 mm rasch von der Schwefelsäure abdestilliert und hierauf nochmals fraktioniert. Die Ausbeute an reinem *β, β, β*-Trichloräthanolmethacrylat beträgt dann 202 g oder 93% der Theorie; $Kp_{12\ mm}$ = 85—87°, $D_{20°}$ = 1,326, $n_{D\ 18,5°}$ = 1,4726. Der Trichlorester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Hydrochinon als Lagerstabilisator unverändert aufbewahrt werden kann.

22,74 mg Subst. gaben 45,27 mg AgCl
275,7 mg Subst. verbr. 25,25 ccm $^{n}/_{10}Br'/BrO_3'$
$C_6H_7O_2Cl_3$ Ber. Cl 48,91%
Gef. Cl 49,24%
Ber. für 1 Doppelbindung = 25,35 ccm Br'/BrO_3'

Polymerisat: (Allg. Polymerisationsvorschrift siehe unter 19.) hartes, sprödes, sehr durchsichtiges und unbrennbares Glas, löslich in Aceton, Chloroform, Trichloräthan, Aethylacetat, n-Butylacetat u. a. Bei Abkühlung auf tiefere Temperaturen (ca. 0°) trübt sich allmählich das Glas. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine Risse, die gleiche Richtung haben. Durch längeres Erwärmen auf ca. 55° geht das Polymerisat wieder in ein klardurchsichtiges Glas über. Die Refraktion wurde an Gläsern gemessen, die mit 0,1% bis 0,01% Benzoylperoxyd polymerisiert wurden und ergibt für alle Gläser den Brechungsindex $n_D = 1{,}5200$. Die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen[47]) ergibt, dass die Struktur des Polymerisates amorph ist und eine sehr schwache Streufähigkeit für X-Strahlen besitzt. Die Messung wurde mit Fe-K-Strahlung vorgenommen. Die Härte des Polymerisates wurde durch Vergleichsbestimmungen mit Polymethacrylmethylester durch Ritzen mit Mineralien bestimmt. Die Vergleichsbestimmung ergibt:

Polymethacrylmethylester weicher als Calzit,
härter als Gips.
Poly-II weicher als Calzit,
härter als Gips.

Poly-II ritzt Polymethacrylmethylester.
Poly-II hat einen Härtegrad von 2—3 und ist härter als Polymethacrylmethylester.

Zur Vergleichsbestimmung der Erweichungstemperatur des Poly-II mit derjenigen des Polymethacrylmethylester wurde die Apparatur der Fig. 2 verwendet. Es bedeuten:

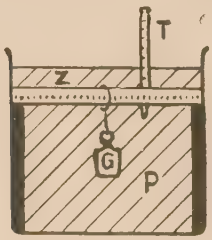


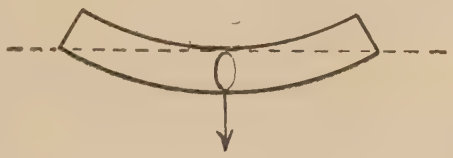
Fig. 2
G = Gewicht von 50 g
T = Thermometer
P = Paraffinölbad
Z = Zylinder von 50 mm Länge und 6 mm Durchmesser

Es wird mit kleiner Flamme erhitzt, so dass die Temperatur um 2 Grad pro Minute steigt. Es wird das Temperaturintervall gemessen, vom Beginn der Durchbiegung, bis zur Temperatur, bei der die obere

[47]) Herrn Walter Moos vom physikalischen Institut der Universität Freiburg danke ich für die röntgenographischen Untersuchungen am Poly-II.

Prüfstabmitte mit den unteren Prüfstabenden auf einer Geraden liegen (siehe Fig. 3). Die zur Vergleichsprüfung verwendeten Polymerisate wurden mit 0,2 % Benzoylperoxyd polymerisiert. Die Erweichungstemperaturen sind: für Poly-II 74—78°, für Polymethacrylmethylester 70—82°.

Fig. 3



6. Methacrylsäureanhydrid.

172,1 g frisch destillierte Methacrylsäure (2 Mol), 153 g Essigsäureanhydrid (1½ Mol), 3 g wasserfreies Zinkchlorid, 0,1 g Hydrochinon und 0,01 g p-Benzochinon werden in einer Fraktionierapparatur bei 30 mm auf dem Wasserbad auf 75° erhitzt. Nach 15 minütigem Erhitzen unter Rückfluss wird die Essigsäure innert 3 Stunden bei 50—55° abfraktioniert. Nach dieser Zeit ist die Umanhydrisierung beendet. Der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid wird bei 12 mm abdestilliert. Der Kolbeninhalt wird nun durch rasche Destillation im Hochvakuum vom Zinkchlorid abgetrennt und unter 12 mm sorgfältig fraktioniert. Nach einem ziemlich grossen Vorlauf geht die Hauptmenge zwischen 85° und 87° über. Der Vorlauf, zur Hauptsache gemischtes Anhydrid, kann zu einem neuen Ansatz zugegeben werden. Die Ausbeute an reinem Anhydrid beträgt 99 g oder 64 % der Theorie. Oft polymerisiert sich Methacrylsäureanhydrid, auch bei Anwesenheit von Hydrochinon, und geht hierbei in ein durchsichtiges, unlösliches Glas über.

7. Methylen-dimethacrylat (III).

51,4 g Methacrylsäureanhydrid (⅓ Mol) werden in einem Erlenmeyerkolben mit 10 g Polyoxymethylen (⅓ Mol), 0,5 g Zinkchlorid, 0,05 g Hydrochinon und 0,01 g p-Benzochinon beschickt und auf dem Wasserbad auf 98° erwärmt. Nach 2 Stunden auf dem Wasserbad geht das Polyoxymethylen bei fleissigem Rühren vollständig in Lösung. Es wird rasch abgekühlt, in Benzol aufgenommen und je 3 Mal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und lauwarmem Wasser durchgeschüttelt. Das Benzol wird im Vakuum abdestilliert, worauf ohne Vorlauf unter 12 mm 37 g Diester bei 97—101° übergehen. Die Ausbeute beträgt 60 % der Theorie; $D_{20}^{0} = 1{,}076$.

131,8 mg Subst. verbr. 28,4 ccm n/10 Br'/BrO_3'
961,1 mg Subst. verbr. 10,5 ccm n/1 NaOH

$C_9H_{12}O_4$ Ber. für 2 Doppelbindungen = 28,62 ccm Br' Bro_3'
Ber. für 2 Estergruppen = 10,44 ccm NaOH

Polymerisat: Frisch destilliertes Methylen-dimethacrylat polymerisiert sich zu einem harten unlöslichen Glas ohne Erweichungspunkt.

8. *β,β,β*-Trichloräthyliden-dimethacrylat (IV).

49,1 g wasserfreies Chloral (1/3 Mol) werden in einem Erlenmeyer in der Kälte mit 51,4 g Methacrylsäureanhydrid (1/3 Mol), 1 g Zinkchlorid, 0,1 g Hydrochinon und je 0,05 g p-Benzochinon und Eisenpulver gemischt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf 40°. Während einer Stunde wird noch auf dem Wasserbad auf 90° erwärmt, wobei sich das Gemisch allmählich rotbraun färbt. Der Diester wird in Benzol aufgenommen und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und lauwarmem Wasser je dreimal durchgeschüttelt. Hierauf wird das Benzol bei 12 mm und das Dimethacrylat zweimal bei 5 mm destilliert. Die Hauptfraktion geht unter 5 mm zwischen 75° und 85° über. Der Diester polymerisiert sich äusserst leicht. Es gelingt nicht, ihn im Hochvakuum zu fraktionieren, da immer ein Anteil sich polymerisiert. Die Ausbeute beträgt 32 g oder 32% der Theorie.

52,31 mg Subst. gaben 67,62 mg AgCl

$C_{10}H_{11}O_4Cl_3$ Ber. Cl 35,27%
Gef. Cl 34,34%

Polymerisat: Frisch destilliertes Produkt polymerisiert sich zu einem harten unlöslichen Glas ohne Erweichungspunkt.

9. Aethylenglykol-dimethacrylat (V).

Das Aethylenglykol- sowie auch das 1,3-Butylenglykol-dimethacrylat wurden in der unter Figur 4 skizzierten Apparatur hergestellt. Der

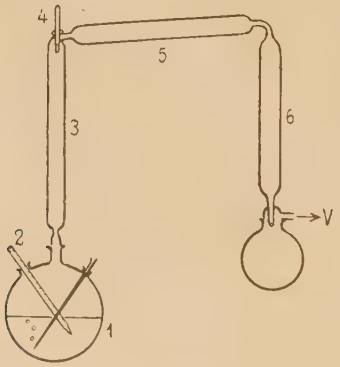


Fig. 4

1. Destillierkolben
2. Thermometer
3. Fraktionierkolonne.
4. Thermometer.
5. Dephlegmator.
6. Kühler.

Temperaturanstieg in 4 zeigt das Ende der Umesterung an. Dadurch kann die Reaktionsdauer bei äusserst empfindlichen Substanzen auf das Minimum beschränkt werden. Es wird mit kleiner leuchtender Flamme erhitzt, wobei der Brenner genau unter die Mündung einer ziemlich weiten Kapillare gestellt wird.

62,1 g frisch destilliertes Aethylenglykol (1 Mol) werden mit 400 g Methacrylmethylester (ca. 4 Mol), 0,1 g Hydrochinon und 0,01 g p-Benzo-

chinon in Kolben 1 gegeben. Dann versetzt man mit einer Lösung von Natriummethylat[48]) (1 g Natrium in 20 ccm abs. Methanol) und erhitzt während $1^1/_2$ Stunden unter 120 mm Hg. Die Temperatur im Kolben darf nicht über 55° steigen. Die sofort einsetzende Destillation von Methanol wird durch den Rückfluss im Dephlegmator so geregelt, dass alle 6—8 Sekunden ein Tropfen abdestilliert. Nach Beendigung der Umesterung wird der Ueberschuss an Methacrylmethylester bei 12 mm abdestilliert. Die Vollständigkeit der Umesterung kann kontrolliert werden, indem das Destillat mit einem abgemessenen Volumen Wasser durchgeschüttelt wird. Das Wasser-Methanol-Gemisch trennt sich vollständig vom Ueberschuss des Methacrylsäuremethylesters und die Volumenzunahme ergibt die gesuchte Methanolmenge.

Methanol durch Ausschütteln gefunden = 98 ccm
Methanol gesucht: 80 ccm (2 Mol) + 20 ccm = 100 ccm

Der Kolbeninhalt wird sechsmal mit warmem Wasser durchgeschüttelt, um das Natriummethylat zu vernichten und den wasserlöslichen Halbester zu entfernen. Nach zweimaliger Destillation unter 12 mm erhält man in der Hauptfraktion 143 g Dimethacrylat oder 72 % der Theorie. Kp. $_{12\ mm}$ = 110—114°, $D_{20°}$ = 1,045.

213,3 mg Subst. verbr. 42,0 ccm $^n/_{10}$ Br'/BrO_3'
1050,0 mg Subst. verbr. 10,5 ccm $^n/_1$ NaOH
$C_{10}H_{14}O_4$ Ber. auf 2 Doppelbindungen = 43,05 ccm Br'/BrO_3'
Ber. auf 2 Estergruppen = 10,59 ccm NaOH

Polymerisat: Vergl. theoretischer Teil, Seite 16.

10. 1,3-Butylenglykol-dimethacrylat (VI).

Es wird die Apparatur der Fig. 4 verwendet. 90,1 g 1,3-Butylenglykol (1 Mol) werden mit 400 g Methacrylsäuremethylester (ca. 4 Mol), 0,1 g Hydrochinon, 0,01 g p-Benzochinon und Natriummethylatlösung (1 g Natrium in 20 ccm abs. Methanol) bei 120 mm am Rückfluss gekocht. Die unter den gleichen Versuchsbedingungen wie unter 9. durchgeführte Umesterung ist nach 4 Stunden beendet. Man schüttelt mit Wasser durch und fraktioniert. Man erhält 154 g Diester = 68 % der Theorie; Kp. $_{12\ mm}$ = 128—133°, $D_{20°}$ = 1,017.

300,7 mg Subst. verbr. 52,75 ccm $^n/_{10}$ Br'/BrO_3'
1016,9 mg Subst verbr. 8,85 ccm $^n/_1$ NaOH
$C_{12}H_{18}O_4$ Ber. für 2 Doppelbindungen = 53,16 ccm Br'/BrO_3'
Ber. für 2 Estergruppen = 8,99 ccm NaOH

Polymerisat: Frisch destilliertes Dimethacrylat polymerisiert sich zu einem harten unlöslichen Glas ohne Erweichungspunkt.

[48]) Lonza Patent.

11. Aethylenglykol-monomethacrylat (VII).

Man estert mit einem kleinen Ueberschuss an Glykol um; die Arbeitsbedingungen bleiben sonst die gleichen wie beim entsprechenden Diester. 70 g Aethylenglykol (ca. 1,1 Mol) werden mit 100,1 g Methacrylsäuremethylester (1 Mol), Natrium, Hydrochinon und p-Benzochinon gemischt und wie unter 9. umgeestert. Nach beendeter Umsetzung wird der Kolbeninhalt mit Aether aufgenommen und zweimal mit wenig kaltem Wasser durchgeschüttelt. Nachdem der Aether, durch Anschliessen des Kolbens an die Wasserstrahlpumpe, ohne zu erwärmen entfernt wurde, erhält man fast ohne Vorlauf unter 12 mm 96 g Monoester oder 74% der Theorie; $Kp._{12\,mm} = 99°$.

217,7 mg Subst. verbr. 33,4 ccm $^n/_{10}$ Br'/BrO_3'
1114,0 mg Subst. verbr. 8,5 ccm $^n/_1$ NaOH
$C_6H_{10}O_3$ Ber. für 1 Doppelbindung = 33,46 ccm Br'/BrO_3'
Ber. für 1 Estergruppe = 8,56 ccm NaOH

Polymerisat: Hartes unlösliches Glas.

12. 1,3-Butylenglykol-monomethacrylat (VIII).

100 g 1,3-Butylenglykol (ca. 1,1 Mol) werden mit 100,1 g Methacrylsäuremethylester (1 Mol) unter denselben Bedingungen umgeestert, die für den entsprechenden Diester gelten (10.). Die Aufarbeitung erfolgt wie diejenige des Aethylenglykol-monomethacrylates. Man gewinnt 131 g Monoester oder 83% der Theorie; $Kp._{12\,mm} = 111°$.

287,3 mg Subst. verbr. 35,5 ccm $^n/_{10}$ Br'/BrO_3'
907,0 mg Subst. verbr. 5,8 ccm $^n/_1$ NaOH
$C_8H_{14}O_3$ Ber. für 1 Doppelbindung = 36,32 ccm Br'/BrO_3'
Ber. für 1 Estergruppe = 5,73 ccm NaOH

Vor der Polymerisation wird dieser Monoester mit Wasserdampf übergetrieben und in fünf verschiedene Fraktionen gesondert. Jede Fraktion wird für sich nach folgender besonderen Vorschrift polymerisiert: Das Gemisch von Wasser und Monoester wird in einem 500 ccm-Becherglas mit schnelldrehendem Rührer aufgewirbelt und langsam auf 80° aufgeheizt. Der Monoester geht hierbei fast ganz in Lösung. Dann gibt man 1 ccm 30%iges Wasserstoffperoxyd hinzu. Nach ungefähr 10 Minuten trübt sich die Lösung. Man stellt die Wärmezufuhr ab und rührt noch während 20 Minuten. Es scheidet sich unlösliches Polymerisat an den Wänden und am Rührer ab. Das Wasser wird abgegossen und das Polymerisat getrocknet.

13. Kondensationsprodukt von polymerer Acrylsäure mit Aethylenglykol (Poly-X).

Monomere Acrylsäure wird mit dem 8-fachen Volumen Wasser und 1 Vol-% Wasserstoffperoxyd (30%ig) versetzt und während 4 Stunden auf 80° erwärmt. Die Acrylsäure polymerisiert sich in Lösung zu einer dickflüssigen Masse. In diese Masse verrührt man den 6-fachen Ueberschuss an Aethylenglykol (theoretisch verbrauchen 2 Mol Acrylsäure 1 Mol Aethylenglykol). Diese Masse wird auf ein gereinigtes Kupferblech aufgetragen und je 2 Stunden auf 100°, 150° und 200° erhitzt. Zum Vergleich wird ein Kupferblech mit polymerer Acrylsäure ohne Aethylenglykol auf dieselbe Weise behandelt. Das Kondensationsprodukt (Lack auf dem Kupferblech) ist unlöslich in heissem Wasser und organischen Lösungsmitteln. Es löst sich in heisser 2n-Natronlauge. Der Lack von polymerer Acrylsäure ohne Aethylenglykol löst sich in Methanol und heissem Wasser, sehr leicht schon in verdünnter kalter Natronlauge.

14. Kondensationsprodukt von polymerer Methacrylsäure mit Aethylenglykol (Poly-XI).

Da die Polymerisation der Methacrylsäure oft explosionsartig erfolgt, wird portionenweise nach folgender besonderen Vorschrift polymerisiert: In einem Weithalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wird das Gemisch von 20 ccm Benzol und 20 ccm Methacrylsäure eingefüllt. Das Gemisch wird in einem Wasserbad auf 80° aufgewärmt und unter raschem Rühren 1% Benzoylperoxyd darin gelöst. Man erwärmt weiter, bis eine deutliche Trübung eintritt, und lässt dann durch den Tropfrichter ein Gemisch von gleichen Volumenteilen Benzol und Methacrylsäure und 1% Benzoylperoxyd langsam eintropfen. Die Wärmezufuhr wird so geregelt, dass die Polymerisation ruhig verläuft. Das Benzol wird dann abgegossen, das Polymerisat getrocknet und pulverisiert.

86,1 g Polymethacrylsäure werden in einem Destillierkolben mit 62,1 g Aethylenglykol (Ueberschuss = 31,05 g) innig vermischt. Um eine vollständige Durchtränkung des Polymerisates zu erzielen, wird die klebrige Masse über Nacht auf 40° gehalten. Die Masse wird dann langsam auf 200° erhitzt, wobei Wasser und wenig Aethylenglykol überdestillieren. Nach 4 Stunden wird der Druck langsam bis auf 12 mm vermindert. Das Kondensationsprodukt wird noch während 2 Stunden unter 12 mm auf 200° gehalten. Die Fraktionierung des Destillates ergibt dann 14 g Wasser oder 78% der Theorie und 28 g Aethylenglykol, statt 31,05 g.

Das Kondensationsprodukt ist ein poröses, gelbliches, hartes und unlösliches Polymerisat, das bei 350° noch hart ist. In der Flamme verkohlt es ohne zu erweichen. Das Polymerisat geht durch längeres Kochen in 2n-Natronlauge in Lösung.

103,8 mg Subst. ergaben 222,3 mg CO_2

$(C_{10}H_{14}O_4)x$ Ber. C 60,59 %
Gef. C 58,44 %

Wenn die Methacrylsäure unverändert wäre, müsste man 55,8 % Kohlenstoff finden.

15. Additionsprodukt von Methanol an den dimeren Methacrylmethylester [49]).

(Dimethyl-α,α'-dimethyl-$\beta,(\beta')$-methoxy-adipat)

Man verwendet die Apparatur der Fig. 4. Zur vollständigen Trocknung der Apparatur werden von 250 g Methacrylmethylester 50 g unter 300 mm abdestilliert und die verbleibenden 200 g (ca. 2 Mol) bis auf 60° abgekühlt. In 100 ccm abs. Methanol löst man 0,5 g Natrium und gibt diese Alkoholatlösung unter Vermeidung von Feuchtigkeitseintritt zum Methacrylsäureester. Mit kleiner leuchtender Flamme beginnt man unter Atmosphärendruck zur Siedetemperatur zu erhitzen und lässt das Methanol langsam abdestillieren. Dabei steigt die Temperatur im Kolben langsam von anfangs 72° bis auf 90°. Jetzt sind ca. 60 ccm Methanol abdestilliert und es bleiben noch ca. 40 ccm (= 32 g = 1 Mol) im Kolben und in der Fraktionierkolonne zurück. Nun erhitzt man sehr sorgfältig in einem Wasserbad weiter und lässt im Abstand von ca. alle 10 Sekunden einen Tropfen abdestillieren. Die Innentemperatur steigt ziemlich rasch gegen die kritische Temperatur, bei der die Dimerisation einsetzt. Diese liegt zwischen 92° und 97° und den Beginn der Dimerisation erkennt man daran, dass die Temperatur im Kolben plötzlich auf 105° ansteigt. Die Temperatur bleibt während weniger Minuten auf dieser Höhe, um dann weiter zu steigen (über 150° hinaus), wobei dann Polymerisation eintritt. Es muss deshalb, sobald der Temperaturanstieg auf 105° beobachtet wird, sofort gekühlt werden, indem rasch kaltes Wasser in das siedende Wasserbad geleitet wird, bis eine Wasserbadtemperatur von 60—70° erreicht ist. Gleichzeitig gibt man starken Rückfluss, um das Methanol zurückzuhalten. Bei regelmässiger Kühlung bleibt die Temperatur im Reaktionskolben auf 105° konstant. Sie beginnt erst nach 20 Min. langsam zu sinken. Sobald man das Sinken der Temperatur beobachtet, wird das Wasserbad langsam wieder bis auf Siedetemperatur aufgeheizt. Auf diese Weise kann die Innentemperatur während 75 Minuten vom Beginn der Dimerisation an auf 105° gehalten werden. Nachdem die Temperatur im Kolben auf 98° gesunken ist, erhitzt man noch während 15 Minuten. Das Methanol über der Flüssigkeit wird zur Bildung des Methoxyderivates vollständig verbraucht. Die nachfolgende Destillation ergibt 22 g unveränderten Methacrylsäureester und 169 g des Reaktionsproduktes. Kp. $_{12\ mm}$ = 117—118°. Die Ausbeute beträgt, unter Berücksichtigung des unveränderten Methacrylsäuremethylesters: 81,8 %. Ein kleiner Anteil ist polymerisiert. D_{20}^{0} = 1,051. Das erwähnte Patent arbeitet mit einer Ausbeute von ca. 18 %.

[49]) Vergleiche A. P. 2128208, C. 1939 I, 797.

16. Dimerer Methacrylsäuremethylester[50]).

(Dimethyl-α,α'-dimethyl-dihydromuconat).

Ein Einliterautoklav mit Oelheizung wird auf 120° angeheizt. Man giesst 500 g frisch destillierten und auf 70° vorgewärmten Methacrylmethylester, der 3% Hydrochinon gelöst enthält in den Autoklaven und lässt das Oelbad sich auf 70° abkühlen. Nun wird der Autoklav verschlossen und während 8 Stunden auf 240° gehalten. Die Innentemperatur beträgt 180°, der Druck 15 Atm. Nach Abkühlung kann man die folgenden Anteile fraktionieren:

267 g	monomeren	Methacrylmethylester	$Kp_{760\,mm} = 100°$
192 g	dimeren	Methacrylmethylester	$Kp_{12\,mm} = 116{,}5°$
41 g	trimeren	Methacrylmethylester	$Kp_{12\,mm} = 168—171°$

Die Ausbeute an dimerem Methacrylsäuremethylester beträgt, nach Abzug des unveränderten Anteils, 82,5%; $D_{16}° = 1{,}043$.

17. Dimerer Methacrylsäure-n-butylester.

(Di-n-butyl-α,α'-dimethyl-dihydromuconat.)

In einer Bombenröhre werden 31 g Methacrylsäure-n-butylester eingefüllt und 3% Hydrochinon darin gelöst. Bevor die Bombe verschlossen wird, erhitzt man sie während 30 Minuten im siedenden Wasserbad unter 200 mm. Die Bombe wird während je 2 Stunden auf 190° und 200° und 6 Stunden auf 210° gehalten. Die darauf folgende Destillation ergibt:

16 g	monomeren	Methacrylsäure-n-butylester	$Kp_{50\,mm} = 85°$
15 g	dimeren	Methacrylsäure-n-butylester	$Kp_{12\,mm} = 175—180°$

236,0 mg Subst. verbr. 16,3 ccm $^n/_{10}$ Br'/BrO_3'
779,1 mg Subst. verbr. 5,50 ccm $^n/_1$ NaOH

$C_{16}H_{28}O_4$ Ber. für 1 Doppelbindung = 16,60 ccm Br'/BrO_3'
Ber. für 2 Estergruppen = 5,48 ccm NaOH

18. Isolierung der α,α'-Dimethyladipinsäure.

5 g dimerer Methacrylsäuremethylester ($^1/_{40}$ Mol) werden in Methanol gelöst und mit Palladium als Katalysator in der Kälte hydriert, wobei auf 1 Mol des Produktes genau eine Doppelbindung hydriert wird. Man versetzt mit 55 ccm $^n/_1$ Natronlauge und dampft auf dem Wasserbad bis auf die Hälfte ein. Hierauf wird die Salzlösung 2 Mal mit Essigester durchgeschüttelt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Gemisch der α,α'-Dimethyladipinsäure-Isomeren wird nach den An-

[50]) Vergleiche A. P. 2232785, C. 1942 II, 223, A. P. 2244487, Official Gazette of the U. S. Patent Office, 527 (1941) Nr. 1, Seite 204; A. P. 2244645, Official Gazette of the U. S. Patent Office, 527 (1941) Nr. 1, Seite 242.

gaben von Zelinsky [51]) durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser in die racemische Säure vom Smp. = 76° und die Mesoform vom Smp. = 141° getrennt.

Die gleiche Arbeitsmethode wurde auf das Aethylenglykol-dimethacrylat übertragen, mit dem Unterschied, dass bei 50° hydriert wurde. Das verbrauchte Wasserstoffvolumen entsprach 2 Doppelbindungen. Es konnte nur Isobuttersäure, aber keine feste Säure isoliert werden.

19. Blockpolymerisation.

Wenn nicht andere Angaben gemacht werden, wurde die Polymerisation im Block immer wie folgt ausgeführt:

Ein Reagenzglas wird bis auf einen engen Durchgang zugeschmolzen. 0,01% Benzoylperoxyd und 15 ccm des monomeren Produktes (frisch destilliert, ohne Stabilisator) werden eingefüllt und während 15 Minuten auf 50—60° vorgewärmt. Hierauf wird das Reagenzglas bis auf 12 mm evakuiert und zugeschmolzen. Nachdem sich das Benzoylperoxyd unter Schütteln gelöst hat, wird das Reagenzglas in Wasser von 80° getaucht, so dass das Niveau des Wassers über der Höhe des Produktes liegt. Das Gefäss bleibt während 8 Stunden im Thermostaten auf 80°. Der Polymerisationsvorgang soll nicht gestört werden.

20. Titrierung der Doppelbindungen [52—57])

Das monomere Produkt wird in Essigsäure gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss an $^n/_{10}$ Bromid-Bromat-Lösung und konz. Salzsäure versetzt. Das Gefäss wird gut verschlossen und während 10 Minuten stehen gelassen. Ein Ueberschuss an $^n/_{10}$ arseniger Säure und 10 Tropfen Chinolingelblösung 613 werden zugegeben und hierauf der Ueberschuss an arseniger Säure mit Bromid-Bromat-Lösung zurücktitriert. Beim Umschlagspunkt entfärbt sich das Chinolingelb. Die Ester des Trichloräthanols müssen bei der Analyse schon nach $1^1/_2$ Minuten mit arseniger Säure versetzt werden, da sonst zu hohe Resultate ausfallen.

---

[51]) B. 24, 3997 (1891).
[52]) Winckler, Z. Unters. Nahr. Genussm. 43, 201 (1922).
[53]) Rosenmund, Ang. Chem., 37, 58 (1924).
[54]) Opke, Z. Unters. Nahr. Genussm. 48, 364 (1924).
[55]) Manchot und Oberhauser, Z. anorg. Chemie, 130, 161 (1923).
[56]) Kolthoff, Massanalyse II, Seite 349 (1928).
[57]) Jander-Jahr, Massanalyse (Göschen-Band), Band 1, Seite 98.

VI. Anhang II:

Molekulargewichtsbestimmungen aus Viskositätsmessungen.

H. Staudinger[58]) konnte 1926 nachweisen, dass zwischen Teilchengrösse und Viskosität ein Zusammenhang besteht. In Verfolgung seiner Beobachtungen hat er 1930[59]) die quantitative Beziehung durch die Formel

$$\eta_{sp.} = K_m \cdot c \cdot M \qquad \text{I.}$$

ausgedrückt. In I. bedeutet η sp. die spezifische Viskosität, das ist die relative Viskositätserhöhung, die der gelöste Stoff in dem gewählten Lösungsmittel hervorruft. η sp. ist definiert durch die Gleichung:

$$\eta_{sp.} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel.} - 1,$$

in der η_0 die Viskosität des reinen Lösungsmittels und η_c die Viskosität der Lösung von der Konzentration c bedeuten. Weiter bedeuten in Gleichung I.: M das Molekulargewicht, c die Konzentration des Gelösten in Grundmolen pro Liter und K_m eine Konstante, die für jede polymerhomologe Reihe eine charakteristische Grösse ist. Ihr Wert ist von der Natur des Lösungsmittels bei den bisher untersuchten Polymeren nur in ganz geringem Masse beeinflusst.

Die Gültigkeit der Staudinger'schen Gleichung[60]) ist auf verdünnte, niederviskose Lösungen beschränkt. Staudinger selber macht darauf aufmerksam, dass die Messungen an Lösungen vorzunehmen sind, die eine relative Viskosität von 1,1 -1,3 besitzen[61]). Solche Lösungen zeigen keine oder nur geringe Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz. Durch Erhöhung der Konzentration jedoch wächst die spezifische Viskosität der Lösung bedeutend schneller an, als durch die lineare Gleichung I. ausgedrückt wird.

Angenäherte Gültigkeit bis in den Bereich der hochviskosen Lösungen besitzen einige logarithmische oder exponentielle Gleichungen, welche

[58]) B. 59, 3031 (1926).

[59]) H. Staudinger und W. Heuer, B. 63, 222 (1930).

[60]) Ueber Gültigkeit der Staudinger'schen Gleichung im Allgemeinen, vergleiche Entgegnungen von H. Staudinger, B. 67, 1242 (1934); vergleiche ferner K. H. Meyer und A. v. d. Wyk, Helv. 18, 1067 (1935); J. Sakurada, B. 67, 1045 (1934), B. 68, 998 (1935); Z. phys. Chem. (B) 38, 407 (1938); K. Hess und W. Philippoff, Z. phys. Chem. (B) 31, 237 (1936).

[61]) B. 67, 92 (1934).

nur die Beziehungen zwischen der Viskosität und der Konzentration festlegen. Die wichtigsten dieser empirischen oder halbempirischen Gleichungen seien hier aufgeführt:

Arrhenius [62]) $\frac{\log \eta_{rel}}{c} = Kc$

Fikentscher [63]) $\log \eta_{rel} = \left(k + \frac{75k^2}{1 + 1{,}5 \cdot kc}\right) \cdot c$

Papkov [64]) $\log \eta_{rel} = k \cdot c^a$

Houwink [65]) $\log \eta_{rel} = ac + bc^2$

Sakurada [66]) $\eta_{rel} = (1 + ac)^n$

Bredée und Booys [67]) $\eta_{rel} = \left(1 + \frac{2{,}5b}{6} \cdot c\right)^6$

H. Staudinger hat empirisch gefunden, dass zwischen der Arrhenius'schen Konzentrationskonstanten K_c und dem Molekulargewicht eine einfache Beziehung besteht, die er durch die Gleichung $M = K_c \cdot K_{cm}$ festhält [68]), wo K_{cm} eine neue Konstante (Konzentrations-Molekulargewichtskonstante) bedeutet.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes eines hochmolekularen Stoffes aus der Staudinger'schen Gleichung I. ist an die Kenntnis der für diese polymerhomologe Reihe geltenden K_m-Konstanten gebunden. Die Werte für K_m müssen indirekt berechnet werden, indem das Molekulargewicht der polymeren Substanz zuerst durch eine andere als die viskosimetrische Methode, z. B. durch Endgruppenbestimmung, Ultrazentrifuge, osmotische und kryoskopische Messungen bestimmt werden muss. Die erwähnten Methoden sind beschränkt anwendbar und komplizierter und auch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet [69]). In Tabelle 5 werden einige K_m-Werte polymerhomologer Stoffe angeführt.

---

[62]) Bioch. J. 11, 112 (1917); cf. C. 1917 II, 790.
[63]) Cellulosechemie 13, 58 (1932).
[64]) Kunststoffe, 25, 253 (1935).
[65]) Kolloid. Z. 79, 138 (1937).
[66]) Z. phys. Chem. (B) 38, 407 (1938).
[67]) Kolloid. Z. 79, 31, 43 (1937).
[68]) s. zusammenf. Arbeit: Ueber die Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen, Z. phys. Chem. 153, 391 (1931).
[69]) Vergl. M. Ulmann, Molekülgrössenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe, Wissenschaftl. Forschungsber., Naturwissenschaftl. Reihe, Bd. 39, Dresden und Leipzig, 1936, S. 121: Kritische Betrachtungen zu den Methoden der Molekülgrössenbestimmung.

Tabelle 5[70]).

Polymerhomologe Reihe	K_m	Lösungsmittel
Paraffine (normal)	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$	CCl_4
Polyprene	3,0 „	—
Polyprane	3,0 „	—
Polyisobutylene	1,75 „	—
Polystyrole	1,8 „	—
Polyindene	1,8 „	—
Polyoxymethylene	2,4 „	Chloroform
Polyäthylenoxyde	1,8 „	Benzol
Triacetylcellulose	11,0 „	m-Kresol
Cellulose	10,0 „	Schweizer's Reagens

Das aus der Staudinger'schen Gleichung I. mit Hilfe des K_m-Wertes berechnete Molekulargewicht darf immer nur als angenäherter Mittelwert für Kettengemische angesprochen werden, selbst wenn die Messungen im Gültigkeitsbereich dieser Gleichung vorgenommen werden. Daran muss erinnert werden, da im Folgenden zur Prüfung einer neuen Formel, die Staudinger'schen Molekulargewichte herangezogen werden.

Meine eigenen Untersuchungen haben zur folgenden neuen empirischen Gleichung geführt:

$$M \cdot 10^{-4} = \frac{\eta_{sp.}}{c \cdot (K_b + f \cdot \eta_{sp.})} \qquad \text{II.}$$

In Gleichung II sind K_b und f Konstanten, die im allgemeinen nur vom gegebenen polymeren Stoff und vom angewandten Lösungsmittel abhängig sind. In bestimmten Fällen ist K_b jedoch auch vom Polymerisationsgrad, das heisst vom Molekulargewicht des gelösten Polymerisationsproduktes abhängig. Im allgemeinen hat f angenähert den Wert von 1; eine merkliche Abweichung von dieser Regel wurde nur an Lösungen von Polystyrol und Kautschuk in Benzol beobachtet, wo f Werte von 0,6 bis 0,8 annimmt. (Vergl. Tab. 8—11). M, c und $\eta_{sp.}$ behalten die gleiche Bedeutung wie in der Staudinger'schen Gleichung I.

Setzt man einerseits, zur Vereinfachung der Gleichung II., $M \cdot 10^{-4} = M'$, andrerseits $f = 1$, was in der Mehrzahl der Fälle seine Berechtigung hat, so erhält man durch einfache Umformung die folgende Gleichung:

$$\eta_{sp.} = \frac{M' \cdot c \cdot K_b}{1 - M'c} \qquad \text{III.}$$

[70]) E. Guth und H. Mark, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 12, Berlin 1933, S. 123.

Aus Gleichung III. geht hervor, dass die spezifische Viskosität η sp. um so schneller anwächst, je grösser die Konzentration wird, was auch mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Weiter geht aus Gleichung III. hervor, dass, bei Erniedrigung der Konzentration, M'c im Nenner gegenüber 1 immer mehr vernachlässigt werden kann, wodurch η sp., wie in der Staudinger'schen Gleichung, direkt proportional der Konzentration wird.

Aus den Messergebnissen werden die Werte für K_b und f wie folgt gefunden: Man bestimmt an einer Lösung eines bekannten polymeren Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel für zwei Konzentrationen c_1 und c_2 die dazugehörigen spezifischen Viskositäten η_1 und η_2. Indem man vorläufig f = 1 setzt, erhält man aus Gleichung II.:

$$K_b = \frac{\eta_1 \eta_2 \cdot (c_2 - c_1)}{\eta_2 c_1 - \eta_1 c_2} \qquad \text{IV.}$$

Nachdem nun K_b bestimmt ist, sucht man durch Tasten den Wert für f (immer nahe bei 1), der, in Gleichung II. eingesetzt, für die Messpunkte zwischen c_1 und c_2 möglichst konstante Molekulargewichte ergibt. Für die folgenden Beispiele wurden c_1 und c_2 so gewählt, dass die entsprechenden Viskositäten ca. 0,15 und ca. 2,5 betragen. Wie die letzte Kolonne der Tabellen 6—18 veranschaulicht, weisen die durch Gleichung II mittels des gewählten f- und berechneten K_b-Wertes gefundenen Molekulargewichte sehr gute Konstanz auf; ein Gang ist bei diesen Werten nicht festzustellen.

Vor der Anwendung der neuen Formel II. zur Bestimmung der Molekulargewichte musste sie an Lösungen polymerer Stoffe von bekanntem Molekulargewicht geprüft werden. Ich habe mich zu diesem Zwecke der Messergebnisse von H. Staudinger für Polyvinylalkohol in Wasser und für Polystyrol und Kautschuk in Benzol bedient. Mit Ausnahme des Kautschuks (Tab. 11) sind diese Molekulargewichte auf andere als die viskosimetrische Methode bestimmt worden und dürfen als sicher angesehen werden. Wie die Tabellen 6—11 zeigen, zeichnen sich die aus Gleichung II. berechneten Molekulargewichte gegenüber denjenigen aus Gleichung I. durch befriedigende Konstanz aus und stimmen auch mit den von H. Staudinger angegebenen Gewichten in bemerkenswerter Weise überein.

Es scheint mir, dass die neue Gleichung imstande sein sollte, dort einen Dienst zu erweisen, wo sich andere Beziehungen als unvollkommen erwiesen haben. Es wäre aber notwendig, ihre Gültigkeit eingehender zu prüfen, indem zahlreichere und unabhängigere Bestimmungen von Molekulargewichten vorgenommen würden. Vorläufig darf die neue Gleichung dazu dienen, um für polymere Stoffe, deren K_m-Konstante nicht bekannt ist, aus viskosimetrischen Messungen einen Anhaltspunkt für das durchschnittliche Molekulargewicht zu liefern.

Aus den Tabellen möchte ich einige Punkte hervorheben, die mir bedeutungsvoll erscheinen:

— Aus Tabellen 17 und 18 kommt der Einfluss des Lösungsmittels auf die Viskosität einer polymeren Verbindung deutlich zum Ausdruck. Die spezifische Viskosität einer Lösung von Poly-II in Chloroform ist doppelt so gross wie diejenige einer gleichkonzentrierten Acetonlösung.

— Der Polymerisationsgrad hat einen sehr geringen Einfluss auf die K_b- und f-Werte von Polymerisationsprodukten polarer Verbindungen im gleichen Lösungsmittel, wie die Beispiele der Tabellen 6, 7 und 14 zeigen. Im Gegensatz dazu verändern sich diese Werte ziemlich stark bei Erhöhung des Polymerisationsgrades im Beispiel des Polystyrols (Tabellen 8—10).

— Wenn man die mechanischen Eigenschaften der Polymeren mit ihrem f-Wert vergleicht, fällt es auf, dass elastische Körper einen niederen f-Wert besitzen (Kautschuk = 0,6; Tab. 11), spröde Polymerisate einen hohen (Poly-II; Tabellen 17 und 18).

In den Messtabellen sind die zwei Werte für die spezifische Viskosität unterstrichen, die zur Berechnung von K_b herangezogen wurden. Die in der letzten Kolonne eingeklammerten Werte wurden für die Berechnung des Mittelwertes nicht in Betracht gezogen, da sie zu grosse Abweichung zeigen. Die in den Tabellen angegebenen K_m-Werte stimmen nicht in allen Fällen mit denjenigen der Tabelle 5 überein; sie wurden den entsprechenden Arbeiten von H. Staudinger direkt entnommen. Für die eigenen Messungen wurden alle Polymeren in der Kälte gelöst und mit einem Ostwald'schen Viskosimeter (Kapillardurchmesser = 0,6 mm) im Thermostat bei 25° gemessen. Im Gegensatz zu den Staudinger'schen Polymeren wurden diese nicht fraktioniert.

a) Polymere mit bekanntem Molekulargewicht

Tabelle 6.

Polyvinylalkohol in Wasser[71])

Molekulargewicht 4600 *

Grundmolarität	$\eta_{spez.}$	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 3{,}28$; $f = 1$
0,05	0,08	4000	4750
0,075	*0,13*	4350	5100
0,1	0,17	4250	4900
0,25	0,48	4800	5100
0,5	1,17	5850	5250
1,0	*3,38*	8450	5100
2,0	13,4	16800	(4050)
		Mittelwert:	5030

Tabelle 7.

Polyvinylalkohol in Wasser[71])

Molekulargewicht 11000*

Grundmolarität	$\eta_{spez.}$	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 3{,}08$; $f = 0{,}9$
0,05	*0,19*	9500	11700
0,075	0,28	9350	11200
0,1	0,42	10500	12100
0,25	1,28	12800	12000
0,5	*3 8*	19000	11700
1,0	17,0	42500	(9300)
		Mittelwert:	11740

[71]) H. Staudinger und A. Schwalbach, A. 488, 28, 44 (1931).

*) Diese Produkte wurden durch Verseifung eines Polyvinylacetates von bekanntem Molekulargewicht erhalten (Vergl. Anmerkung 71).

Tabelle 8.

Polystyrol in Benzol[72])

Molekulargewicht 3500*

Grundmolarität	ηspez.	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 2{,}45$; $f = 0{,}8$
0,25	*0,25*	4000	3750
0,5	0,54	4300	3750
0,75	0,87	4650	3700
1,0	1,32	5350	3750
1,5	*2,53*	6750	3750
2,0	4,32	8650	3650
		Mittelwert:	3710

Tabelle 9.

Polystyrol in Benzol[72])

Molekulargewicht 6000*.

Grundmolarität	ηspez.	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 2{,}35$: $f = 0{,}6$
0,25	*0,4*	6400	6200
0,5	0,91	7300	6300
0,75	1,52	8150	6200
1,0	*2,31*	9250	6200
1,5	4,72	12600	6100
2,0	8,67	17300	5750
		Mittelwert:	6120

[72]) H. Staudinger und W. Heuer, B. 63, 227, 231 (1930).

*) Diese Molekulargewichte sind von Staudinger und Heuer genau bestimmt worden (Vergleiche Dissertation W. Heuer, Freiburg i. Br. 1930).

Tabelle 10.

Polystyrol in Benzol[72])

Molekurlargewicht 10000*

Grundmolarität	$\eta_{spez.}$	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 3{,}35$; $f = 0{,}6$
0,125	*0,54*	17300	11800
0,25	1,21	19400	11900
0,5	*3,05*	24400	11800
0,75	5,69	30400	11200
1,0	9,25	37000	10400
1,5	31,00	———	———
2,0	59,50	———	———
		Mittelwert:	11420

Tabelle 11.

Kautschuk in Benzol[73])

Molekurlargewicht 52000**

Grundmolarität	$\eta_{spez.}$	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 2{,}79$; $f = 0{,}7$
0,01	*0,157*	52500	54500
0,025	0,389	52000	51000
0,05	0,911	61000	53000
0,1	*2,43*	81000	54500
		Mittelwert:	53400

[73]) Staudinger und Bondy, B. 63, 735 (1930).

*) Vergleiche Anm. 73.

**) Mittleres Molekulargewicht eines sorgfältig fraktionierten, leicht löslichen Kautschuks (Vergleiche Anmerkung 73).

b) Eigene Messungen, Polymere mit unbekanntem Molekulargewicht

Tabelle 12.

Polyvinylacetat in Methanol.

Grundmolarität	ηspez.	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$*	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 2{,}14$; $f = 1$
0,05	*0,105*	8100	9350
0,1	0,219	8400	9300
0,2	0,502	9650	9500
0,3	0,884	11300	9750
0,4	1,32	12700	9550
0,5	*1,875*	14400	9350
		Mittelwert:	9490

Tabelle 13.

Polyvinylacetat in Aceton.

(Gleiches Produkt wie in Tabelle 12.)

Grundmolarität	ηspez.	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$*	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 2{,}19$; $f = 1$
0,1	*0,224*	8650	9300
0,2	0,52	10000	9600
0,3	0,938	12000	10000
0,4	1,45	14000	10000
0,5	*1,9*	14600	9300
		Mittelwert:	9640

*) Mittlere Konstante nach Staudinger und Schwalbach, A. 488, 15 (1931).

Tabelle 14.

Polymethacrylsäuremethylester in Aceton.

Grundmolarität	ηspez.	Mol. Gew. nach Gleichung I $K_m = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$*	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 1{,}74$; $f = 0{,}8$
0,1	*0,935*	52000	37500
0,2	*3,28*	91000	37500
0,3	8,55	158000	33200
Grundmolarität	ηspez.	$K_m = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$*	$K_b = 1{,}76$; $f = 0{,}8$
0,01	*0,295*	164000	148000
0,02	0,685	190000	148000
0,025	0,975	216000	153000
0,05	*3,18*	353000	148000
0,075	8,2	610000	131000

Tabelle 15.

Polymethacrylsäureäthylester in Aceton.

Grundmolarität	ηspez.	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 1{,}76$; $f = 0{,}8$
0,025	*1,11*	124000
0,05	*3,32*	124000
0,075	6,67	110000

Tabelle 16.

Polymethacrylsäure-n-butylester in Aceton

Grundmolarität	ηspez.	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 2{,}8$; $f = 0{,}8$
0,05	*0,73*	43200
0,075	1,29	45000
0,1	1,92	44300
0,15	*3,75*	43200
0,2	6,1	39900

*) Aus dem Buch von J. Scheiber, Seite 79 (Vergleiche Anmerkung 8).

Tabelle 17.

Poly-II in Aceton.

Grundmolarität	$\eta_{spez.}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 2{,}44$; $f = 1$
0,025	*0,448*	62000
0,05	1,12	63000
0,075	*2,12*	62000
0,1	3,4	58000
	Mittelwert:	61200

Tabelle 18.

Poly-II in Chloroform

(Gleiches Produkt wie in Tabelle 17.)

Grundmolarität	$\eta_{spez.}$	Mol. Gew. nach Gleichung II $K_b = 4{,}32$; $f = 1{,}2$
0,01	*0,312*	66500
0,025	0,88	65500
0,05	*2,39*	66500
0,075	4,84	63500
0,1	7,9	57500
	Mittelwert:	63900

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleituug	5— 9
II.	Halogenester der Acryl- und Methacrylsäure . . .	10—12
III.	Acryl- und Methacrylsäureester zweiwertiger Alkohole .	13—19
IV.	Anhang I: Dimerisation und Ringbildung . . .	20—22
V.	Experimenteller Teil	23—34
VI.	Anhang II: Molekulargewichtsbestimmungen aus Viskositätsmessungen	35—45

Curiculum vitae

Als Bürger von Gersau (Schwyz) wurde ich, Alois Baggenstoss, am 26. September 1918 in Bern geboren. In dieser Stadt besuchte ich die Primarschule, das Progymnasium und die Handelsabteilung des städtischen Gymnasiums. 1936 schloss ich hier mit dem Handelsdiplom ab. Im gleichen Jahr trat ich als Beamtenlehrling bei der eidgenössischen Postverwaltung ein, wo ich 1939 die Abschlussprüfung bestand. Nach diesem Abschluss trat ich aus der eidgenössischen Postverwaltung aus, um mich dem Chemiestudium zu widmen.

Nach einer längern Mobilisationsperiode begann ich im Winter 1940 meine Studien am chemischen Institut der Universität in Bern. Ich absolvierte hier den allgemeinen, anorganischen und analytischen Teil der Chemie, um dann das Studium mit der physikalischen, präparativen und organischen Chemie an der Universität in Freiburg abzuschliessen. 1944 begann ich mit der vorliegenden Arbeit bei Herrn Dr. P. Halbig und schloss drei Jahre später mit dem Doktorexamen ab.